# Kristallphysikalische Untersuchungen über das Verhalten der Alaune bei tiefen Temperaturen

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

**Karl-Heinz Grünthaler**

aus Reutlingen

1965

8329

# KRISTALLPHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS VERHALTEN DER ALAUNE BEI TIEFEN TEMPERATUREN

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Karl-Heinz G r ü n t h a l e r

aus Reutlingen

1 9 6 5

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1965

Dekan: Prof. Dr. Dr. G. Weitzel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. S. Haussühl

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. v. Engelhardt

Inhalt


| | | Seite |
|---|---|---|
| I. | Einleitung | 3 |
| II. | Struktur der Alaune | 5 |
| III. | Polymorphe Erscheinungen bei den Alaunen | 6 |
| III.1. | $\alpha - \beta$ Dimorphie | 6 |
| III.2. | Optische Bestimmung der Umwandlungstemperaturen bei Alaunen mit asymmetrischen einwertigen Kationen | 7 |
| III.3. | Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur vom Druck | 10 |
| III.4. | Röntgenographische Untersuchungen der Tieftemperaturmodifikationen von $NH_3NH_2$-Al-S und $NH_3OH$-Al-S | 11 |
| III.5. | Ferroelektrische Umwandlungen bei den Alaunen | 13 |
| IV. | Thermische Ausdehnung bei tiefen Temperaturen | 21 |
| IV.1. | Meßverfahren | 21 |
| IV.2. | Präparation | 23 |
| IV.3. | Durchführung der Messungen und Korrekturen | 23 |
| IV.4. | Meßergebnisse | 25 |
| IV.5. | Diskussion | 40 |
| IV.5.1. | Vergleich Ionenradius und thermische Ausdehnung bei $\alpha$ - und $\beta$ - Alaunen | 43 |
| IV.5.2. | Vergleich mit den Ausdehnungskoeffizienten der Alkalihalogenide | 44 |
| IV.5.3. | Kompressibilität - thermische Ausdehnung | 46 |
| IV.5.4. | Thermische Ausdehnung - thermische Leitfähigkeit | 47 |
| IV.5.5. | Grüneisenkonstante bei den Alaunen | 51 |
| V. | Thermo-elastisches Verhalten | 55 |
| V.1. | Definition | 55 |
| V.2. | Durchführung der Messungen | 56 |
| VI. | Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten | 65 |
| VII. | Zusammenfassung | 69 |
| VIII. | Literatur | 72 |

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547609_0092

# I. EINLEITUNG.

Die überaus große Gruppe der Alaune gab schon Anfang dieses Jahrhunderts Anlaß zu ausführlichen kristallographischen und kristallchemischen Untersuchungen. 1935 entdeckte LIPSON auf Grund röntgenographischer Strukturuntersuchungen die Existenz von drei verschiedenen Alauntypen; damit war zum ersten Male eine Erklärung für das unterschiedliche chemische und physikalische Verhalten der einzelnen Individuen dieser Kristallreihe gefunden. Weitere ausführliche Beiträge röntgenographischer und kristallchemischer Art wurden von H.P. KLUG und L. ALEXANDER geliefert. Die ersten umfassenden Arbeiten über das physikalische Verhalten der Alaune legte S. HAUSSÜHL (1958, 1961) vor. Bei Wachstumsversuchen fand er, daß eine Einteilung in die verschiedenen Typen auf Grund morphologischer Kennzeichen möglich ist. Die von ihm bestimmten elastischen Konstanten, Koeffizienten der thermischen Ausdehnung und thermo-elastischen Konstanten geben das unterschiedliche Verhalten der drei Alauntypen in kristallphysikalischer Hinsicht deutlich wieder.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten der Alaune bei tiefen Temperaturen näher untersucht. Hierbei interessiert vor allem, ob die von S. HAUSSÜHL bei ca. $0^{\circ}C$ gefundenen Unterschiede zwischen $\alpha$ - und $\beta$ - Alaunen, sowie das anomale Verhalten der Alaune mit asymmetrischen einwertigen Kationen, auch bei tiefen Temperaturen zu beobachten sind.

Zu den systematischen Untersuchungen werden folgende kristallphysikalische Eigenschaften herangezogen:

a) thermische Ausdehnung

b) thermo-elastisches Verhalten

c) dielektrisches Verhalten.

Die polymorphen Existenzgebiete werden mittels optischer und röntgenographischer Untersuchungen abgegrenzt. Ferner soll der Einfluß hoher Drucke auf die Umwandlungstemperatur untersucht und ein Beitrag zur $\alpha$-$\beta$ Dimorphie gebracht werden.

## II. STRUKTUR DER ALAUNE.

Nicht alle in der Raumgruppe Pa3 kristallisierenden Alaune bilden eine im engeren Sinne isotype Reihe. Es treten drei nahe verwandte Strukturtypen auf, die man als $\alpha$-, $\beta$- und $\gamma$- Alaune bezeichnet. Bei allen drei Typen bilden die Schwerpunkte der ein- und dreiwertigen Kationen ein flächenzentriertes Gitter vom NaCl-Typ, dessen Lücken von $SO_4$- bzw. $SeO_4$- Tetraedern besetzt sind. Je sechs Wassermoleküle gruppieren sich um die dreiwertigen Kationen in regulär oktaedrischer und um die einwertigen Kationen in einer gelockerten Anordnung.

Die $\alpha$- und $\beta$- Alaune unterscheiden sich hauptsächlich in der Koordination erster Sphäre der einwertigen Kationen: Bei den $\beta$- Alaunen kommen zu den sechs Wassermolekülen noch sechs Sauerstoffionen in fast gleichem Abstand, die Koordination erhöht sich dadurch gegenüber den $\alpha$- Alaunen von sechs auf zwölf.

Im Vergleich zum $\alpha$- und $\beta$- Typ rücken beim $\gamma$- Alaun die Wassermoleküle viel näher an das einwertige Kation heran, außerdem sind die $SO_4$- Tetraeder anders orientiert.

Nach HAUSSÜHL (1961) sind neben der Größe des einwertigen Kations noch drei wesentliche Faktoren für das Zustandekommen der verschiedenen Alauntypen verantwortlich:

1. Die Größe der von $SO_4^{2-}$ bzw. $SeO_4^{2-}$ besetzten Strukturlücken.
2. Die Bindungsfestigkeit der sechs Wassermoleküle am dreiwertigen Kation.
3. Die Elektronenkonfiguration der einwertigen Kationen.

## III. POLYMORPHE ERSCHEINUNGEN BEI DEN ALAUNEN.

### III.1. $\alpha$ - $\beta$ Dimorphie:

Viele Alaune sind befähigt, auf anderen Alaunarten epitaktisch aufzuwachsen, wobei sonst instabile Modifikationen auftreten. Als Beispiel sei das von S. HAUSSÜHL (1961) beobachtete und beschriebene Aufwachsen von $\beta$ - Tl-Al-S auf $\beta$ - Cs-Al-S erwähnt. Die $\beta$ - Modifikation ist bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck instabil und wandelt sich bei mechanischer oder thermischer Beanspruchung in den $\alpha$ - Typ um.

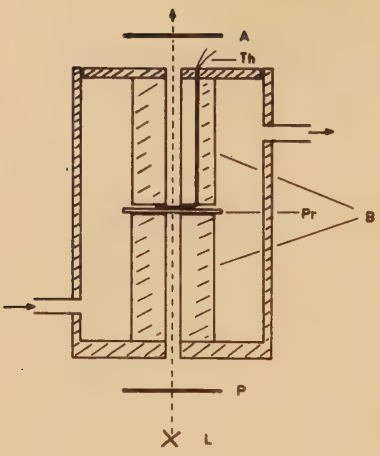
Bisher war noch kein Existenzgebiet solcher Modifikationen bekannt; es galt daher den Einfluß hoher Drucke auf $\alpha$ - und $\beta$ - Alaune zu untersuchen. Da z. B. die Dichte von $\beta$ - Rb-Al-S und $\beta$ - Tl-Al-S nach HAUSSÜHL um ca. 0,5% geringer ist als die der entsprechenden Kristalle vom $\alpha$ - Typ, wäre eine $\beta$ - $\alpha$ Umwandlung unter hohen Drucken zu erwarten. Untersucht wurden $\beta$- Cs-Al-S, $\beta$ - $NH_3CH_3$-Al-S, $\beta$ - $NH_3NH_2$-Al-S und $\alpha$- $NH_3OH$-Al-S bei + 20°C und Drucken bis 3500 kg/cm$^2$. An allen Kristallarten wurden keine sichtbaren Veränderungen beobachtet. Auf die Umwandlung von $\alpha$- $NH_3OH$-Al-S bei tieferer Temperatur unter Druck wird später eingegangen. Kristallisationsversuche unter Druck führten bei $\beta$ - $NH_3CH_3$-Al-S nur einmal zur Ausbildung reiner Oktaeder, die bei Druckentlastung milchig weiß wurden. Diese Kristalle stellten vermutlich den $\alpha$ - Typ dar, der Versuch war aber nicht reproduzierbar. H.P. KLUG (1940) fand auf Grund röntgenographischer Untersuchungen, daß nur K-Cr-S und $NH_4$-Cr-S $\alpha$ - Struktur haben, Cs-, Tl-, Rb-, $CH_3NH_3$ - Chromalaune aber zum $\beta$ - Typ gehören.

Die im folgenden untersuchten Kristalle, Rb-Cr-S und Tl-Cr-S, zeigen auf Grund ihrer thermischen Ausdehnung eindeutig die Zugehörigkeit zu den $\alpha$ - Alaunen. Vermutlich hatte H.P. KLUG eine andere Modifikation.

## III.2. Optische Bestimmung der Umwandlungstemperaturen bei Alaunen mit asymmetrischen einwertigen Kationen.

Sämtliche Alaune mit $NH_3CH_3$-, $NH_3NH_2$-, $NH_3OH$- und $NH_4$- als einwertigem Kation zeigen bei tiefen Temperaturen Umwandlungen in Strukturen geringerer Symmetrie. Die folgenden Untersuchungen sollen die polymorphen Existenzgebiete dieser Kristalle abgrenzen. Eine genaue Bestimmung der Umwandlungstemperaturen war erforderlich, da bei den vorliegenden Tieftemperaturuntersuchungen mit größeren, meist wertvollen Einkristallen gearbeitet wurde, die bei der Umwandlung zerspringen.

Bruchstücke der zu untersuchenden Kristalle (Dicke ca. 100$\mu$) wurden nach Anordnung von Abb. 1 mit flüssigem Stickstoff gekühlt und zwischen gekreuzten Polarisatoren betrachtet. Bei einsetzender Umwandlung werden die Kristalle doppelbrechend. Diese Erscheinung setzt bei Abkühlung bei etwas anderer Temperatur ein, als der rückläufige Prozess bei Erwärmung; die Hysteresis beträgt einige $^{o}$C. Alle Umwandlungen erfolgen spontan und sind reversibel.




A : Analysator
P : Polarisator
L : Lichtquelle
Th: Thermo-Element
Pr: Präparat
B : Kupferblöcke

Abb. 1

In der folgenden Tabelle 1 sind die eigenen Werte mit Literaturwerten, sofern sie schon vorhanden waren, zusammengestellt.

Tabelle 1 :

| | Eigene W. $t_u$ [°C] | Literaturw. $t_u$ [°C] | Autor |
|---|---|---|---|
| $NH_3OH$-Al-S | - 8,0 | - 12,2 | PEPINSKI (1957) |
| $NH_3OH$-Ga-S | - 10,5 | - | - |
| $NH_3OH$-Cr-S | - 14,5 | - | - |
| $NH_3CH_3$-Al-S | - 95,0 | - 96,2 | JONA, MITSUI, PEPINSKI (1957) |
| $NH_3CH_3$-Ga-S | - 97,0 | -102,2 | DUNNE (1959) |
| $NH_3CH_3$-Fe-S | -100,0 | -104,2 | PEPINSKI (1957) |
| $NH_3CH_3$-Cr-S | -102,0 | -109,2 | PEPINSKI (1957) |
| $NH_3CH_3$-V-S | -106,0 | -116,2 | PEPINSKI (1957) |
| $NH_3CH_3$-In-S | -105,5 | -109,2 | PEPINSKI (1957) |
| $NH_3CH_3$-Al-Se | - 56,0 | - 57,2 | PEPINSKI (1957) |

Forts. Tabelle 1 :

| | $t_u$ [°C] | $t_u$ [°C] | |
|---|---|---|---|
| $NH_3NH_2$-Al-S | -108,0 | -118,2 | PEPINSKI (1957) |
| $NH_4$-Al-S | -198,0 | -203,2 | PEPINSKI (1957) |
| $NH_4$-Ga-S | -162,0 | -163,2 | KLUG, KIEFER (1943)<br>DUNNE (1959) |
| $NH_4$-Fe-S | -170,0 | -185,2 | PEPINSKI (1957) |
| $NH_4$-Cr-S | -177,0 | -188,2 | PEPINSKI (1957) |
| $NH_4$-V-S | -153,0 | -157,2 | PEPINSKI (1957) |
| $NH_4$-In-S | -144,0 | -146,2 | PEPINSKI (1957) |
| $NH_4$-Al-Se | -173,0 | - | - |
| $NH_4$-Ga-Se | -120,0 | - | - |
| $NH_4$-Cr-Se | -115,0 | -165,2 | PEPINSKI (1957) |

Der relative Fehler beträgt maximal $\pm$ 3%.

Aus dieser Tabelle sind folgende Gesetzmäßigkeiten abzuleiten:

1) Die Umwandlungstemperatur steigt in der Reihe $NH_4$- $NH_3CH_3$- $NH_3OH$- Alaune.
2) Die Selenate haben durchweg höhere Umwandlungstemperaturen als die Sulfate.
3) Bei den Methylammon- und Hydroxylaminalaunen nimmt die Umwandlungstemperatur mit zunehmendem Radius des dreiwertigen Kations ab, bei den Ammonalaunen zu.

III.3. Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur vom Druck.

Untersuchungen an $NH_3OH$-Al-S und $NH_3CH_3$-Al-Se zeigten eine druckabhängige Umwandlungstemperatur: Die Umwandlungstemperatur bewegt sich mit zunehmendem Druck zu höheren Temperaturen.

| | p ($kg/cm^2$) | $t_u$ ($^oC$) |
|---|---|---|
| $NH_3OH$-Al-S | 1 | - 8,0 |
| | 1000 | - 5,5 |
| | 2000 | - 3,5 |
| | 3500 | 0,0 |
| $NH_3CH_3$-Al-Se | 1 | -56,0 |
| | 3500 | -42,6 |

Versuche über die Druckabhängigkeit des Umwandlungspunktes an $NH_3OH$-Cr-S und $NH_3OH$-Ga-S führten nicht zum Erfolg, da die Kristalle relativ klein waren und bei Abkühlung unter Druck keine äußerliche Veränderung wahrnehmen ließen.
F. JONA und G. SHIRANE (1960) benutzten für die Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur den einfachen linearen Ansatz:

$$T_c = T_c^o + K.p \qquad (1)$$

$T_c$ : Umwandlungstemperatur bei p atm

$T_c^o$ : Umwandlungstemperatur bei Atmosphärendruck

K : substanzspezifische Konstante.

Aus den vorliegenden Messungen ergibt sich für

$NH_3OH$-Al-S $K = 2{,}3.10^{-3}$ $^oC/atm$

und für $NH_3CH_3$-Al-Se $K = 4{,}0.10^{-3}$ $^oC/atm$.

Ähnliche Werte haben auch einige anderen ferroelektrischen Substanzen.

Z.B. Triglycinsulfat $K = 2{,}6.10^{-3}\ ^{o}C/atm$

Seignette-Salz $K_1 = 10{,}4.10^{-3}\ ^{o}C/atm$

$K_2 = 3{,}65.10^{-3}\ ^{o}C/atm$

$K_1$ und $K_2$ gelten für die beiden Curiepunkte bei + 24°C bzw. - 18°C.

Bei $NH_3OH$-Al-S wurde außer K auch die Volumenkontraktion bei der Umwandlung (s.S. 13,38) bestimmt; mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, die in der unten angegebenen Form verwendet werden darf (F. JONA und G. SHIRANE 1962), kann daher die Umwandlungswärme q bestimmt werden:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T(V_1-V_2)}{q} \qquad (2)$$

Mit

$T = 265^{o}K$, $V_1-V_2$ 0,003 $cm^3$ und $\frac{\Delta T}{\Delta p} = K = 2{,}3.10^{-3}\ ^{o}C/atm$

ergibt sich q = 4,8 cal/g.

III.4. Röntgenographische Untersuchungen der Tieftemperaturmodifikationen von $NH_3NH_2$-Al-S und $NH_3OH$-Al-S.

Zur Bestimmung von Symmetrie und Gitterkonstanten der Tieftemperaturmodifikationen von $NH_3NH_2$-Al-S und $NH_3OH$-Al-S wurden Debye-Scherrer Aufnahmen bei -125°C bzw. - 30°C hergestellt. Die Kühlung der Glaskapillare erfolgte mit einem durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff regulierbaren Gasstrom.

Bei $NH_3NH_2$-Al-S sollte mit Drehkristallaufnahmen um [100] (kubisch) die Orientierung der Tieftemperaturmodifikation in Bezug zur kubischen Ausgangsmodifikation ermittelt werden. Es zeigte sich, daß die Kristalle bei der Umwandlung in einzelne Bereiche verschiedener Orientierung übergehen, auf der Aufnahme sind die Reflexe auf Debye-Scherrer-Ringen angeordnet.

Die Auswertung ergab, daß das Kristallgitter bei der Umwandlung rhombisch deformiert wird. Im einzelnen wurden folgende Gitterkonstanten ermittelt:

$NH_3OH$-Al-S

| + 20°C | | - 50°C | |
|---|---|---|---|
| kubisch (Pa3) | $a_0$=12,31 AE | rhombisch | $a_1$=12,1 AE<br>$a_2$=12,55AE<br>$a_3$=12,25AE |

$NH_3NH_2$-Al-S

| + 20°C | | -125°C | |
|---|---|---|---|
| kubisch (Pa3) | $a_0$=12,385AE | pseudokubisch | a =12,29AE |

Die Struktur von Methylammonalaun wurde verschiedene Male untersucht. OKAYA et. al. (1957) bestimmten die Raumtemperaturmodifikation; die Tieftemperaturmodifikation wurde von FLETCHER und STEEPLE (1961), in neuer Zeit ebenfalls von FLETCHER und STEEPLE (1964) beschrieben.

$NH_3CH_3$-Al-S (bestimmt von FLETCHER und STEEPLE 1964):

| + 20°C | | -100°C | |
|---|---|---|---|
| kubisch (Pa3) | $a_0$=12,5 AE | rhombisch ($Pca2_1$) | $a_1$=12,57AE<br>$a_2$=12,33AE<br>$a_3$=12,38AE |

Die Untersuchungen von FLETCHER und STEEPLE zeigen, daß die Methylammon - Gruppen bei tiefer Temperatur fest sind und nicht durch Rotation oder statistische Verteilung ein Symmetriezentrum vortäuschen. Nach einer Einteilung von BUERGER (1961) handelt es sich also um eine Umwandlung von einer fehlgeordneten zu einer geordneten Struktur, wie sie z. B. auch bei hoch-tief $NaNO_3$ vorkommt.

III.5. Ferroelektrische Umwandlungen bei den Alaunen.

Ein ferroelektrischer Kristall erfährt bei seiner Curie-Temperatur eine spontane Polarisation. Die Richtungen der Polarisation verlaufen im allgemeinen nicht einheitlich, der Kristall besteht aus einer Anzahl von Gebieten gleicher Polarisation, den ferroelektrischen Domänen. Diese Domänen können mit den Weißschen Bereichen ferromagnetischer Stoffe verglichen werden.
Bei einigen Ferroelektrika kann die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante annähernd mit dem Curie-Weiß-Gesetz beschrieben werden:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_o} \qquad (3)$$

C : Curie-Konstante; $T_o$ : Curie-Weiß Temperatur.

Im allgemeinen muß zwischen der Curie-Weiß Temperatur $T_o$ ($^oK$) und der Umwandlungstemperatur $T_u$ ($^oK$) unterschieden werden, allerdings fallen beide Temperaturen in vielen Fällen praktisch zusammen.

Für die Einteilung der ferroelektrischen Kristalle können verschiedene Gesichtspunkte herangezogen werden; nach JONA und SHIRANE (1962) eignen sich zur Klassifikation:

1) Kristallchemischer Aufbau,
2) Zahl der Richtungen spontaner Polarisation im Kristall,
3) Fehlen oder Vorhandensein eines Symmetriezentrums in der nicht polaren Phase,
4) Natur der Phasenumwandlung.

Auf Grund der Größe der Curie-Konstanten lassen sich die ferroelektrischen Kristalle in zwei Gruppen einteilen:

a) C in der Größenordnung $10^3$, zu dieser Gruppe gehört auch $NH_3CH_3$-Al-S,
b) C mit Werten von $10^5$, z. B. Bariumtitanat.

Nach JONA und SHIRANE (1962) sind bei $NH_4$-Fe-S, -V-S, -In-S, bei allen Methylammonalaunen und bei $CO(NH_2)_2HCr$-S die Umwandlungen ferroelektrischer Natur.
Viele Autoren haben bei Tieftemperaturmessungen an Alaunen Anomalien im physikalischen Verhalten festgestellt. So BLEANY und PENROSE bei $NH_4$-Cr-S, JOHNSTON und HU (1953) ebenfalls bei $NH_4$-Cr-S bezüglich der spezifischen Wärme. Zum ersten Male wurde die Umwandlung von $NH_3CH_3$-Al-S als ferroelektrischer Art von PEPINSKI, JONA und SHIRANE (1956) erkannt. Messung der DK in Richtung [100] ergab bei 177°K einen Anstieg auf $\varepsilon \approx 60$. Die polare Achse der ferroelektrischen Phase liegt entlang [100].

Bei den vorliegenden Untersuchungen kommen die Unterschiede dieser Alaune in Abhängigkeit vom einwertigen Kation deutlich zum Ausdruck.

1) $NH_3CH_3$-Al-S : Zeigt für ferroelektrische Umwandlungen kennzeichnend einen Anstieg der DK, mit einem Maximum bei der Curie-Temperatur (Abb. $10_2$) Dieser Alaun hat eine ausgeprägte Domänenstruktur (Abb. $2_1$); Untersuchungen über die Abhängigkeit der Domänenstruktur von der Richtung ergaben, daß die "Zwillingslamellierung" in Schnitten ∥(111) nicht auftritt. Bei der Umwandlung entstehen makroskopisch sichtbare Risse, die wie sich im mikroskopischen Bild zeigt, die Begrenzungen der Domänen darstellen. Die ferroelektrischen Domänen liegen nicht im Kristall fest; mehrmalige Abkühlung unter den Curie-Punkt brachte stets ein anderes Muster bei Betrachtung unter gekreuzten Nicols. Bezüglich der thermischen Ausdehnung zeigt $NH_3CH_3$-Al-S bei - 95°C einen deutlichen Sprung in der $\alpha$ (t) - Kurve (Abb. $5_4$).

2) $NH_3OH$-Al-S : Keine Zunahme der DK vor der Umwandlung in der untersuchten Richtung (Abb. $10_1$). Im thermischen Verhalten ist kein Sprung der $\alpha$ (t) - Kurve beim Umwandlungspunkt zu beobachten (Abb. $5_4$). Die bei $NH_3$-$CH_3$-Al-S auftretende Zwillingslamellierung ist viel schwächer ausgeprägt (Abb. $2_2$).

3) $NH_3NH_2$-Al-S und $NH_4$-Al-S bzw. $NH_4$-Ga-S zeigen im Gegensatz zu $NH_3CH_3$-Al-S nur einen geringen Anstieg der Dielektrizitätskonstante vor dem Umwandlungspunkt. Bei $NH_3NH_2$-Al-S keine Unregelmäßigkeit der $\alpha$ (t) - Kurve, Zwillingslamellierung fehlt (Abb. $2_3$, $5_4$).

Zusammenfassend sei gesagt, daß die Umwandlungen nicht an einen bestimmten Alauntyp gebunden sind, sie treten bei $\alpha$ - und $\beta$ - Alaunen auf. Die $\varepsilon$ - Werte beim Curie-Punkt sind wesentlich kleiner als bei anderen ferroelektrischen Materialien, z. B. bei Perowskiten ca. $2.10^3$, bei Seignette-Salz $\varepsilon \approx 5.10^3$ und $KH_2PO_4$ $\varepsilon_c \approx 10^5$.

Aufnahmen verschiedener Alaune unterhalb der Umwandlungstemperatur bei gekreuzten Polarisatoren (V ca. 30-fach).

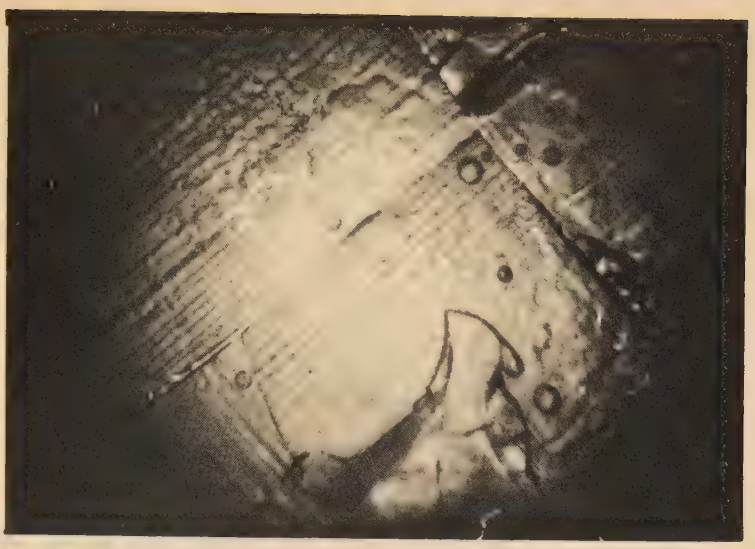


Abb. $2_1$: $NH_3CH_3$-Al-S Schnitt ∥ (100), aufgenommen bei -110°C.

Abb. $2_2$: $NH_3OH$-Al-S Schnitt ∥(100); mikroskopische Aufnahme bei - 30°C

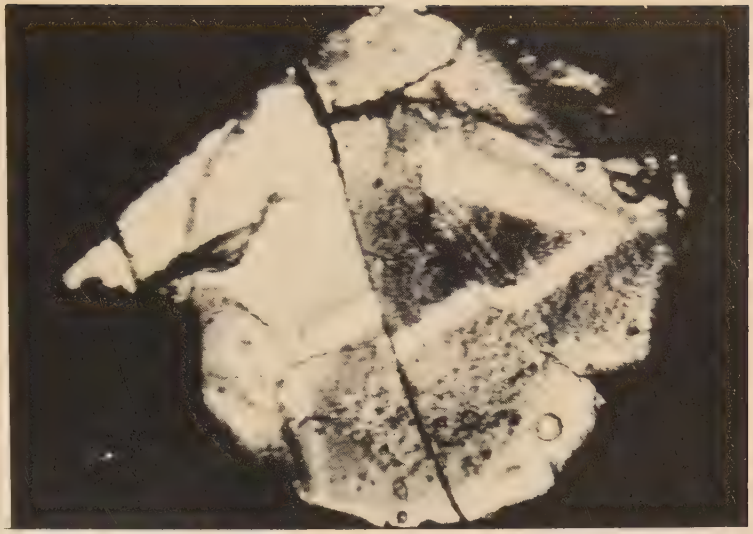


Abb. 23: $NH_3NH_2$-Al-S Orientierung unbekannt, aufgenommen bei -130°C

## IV. THERMISCHE AUSDEHNUNG BEI TIEFEN TEMPERATUREN.

Für die thermische Ausdehnung kubischer Kristalle gilt:

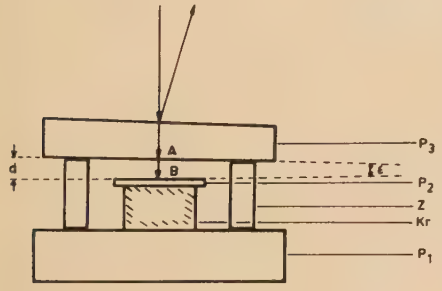
$$\alpha = \frac{\partial \log a}{\partial t} \approx \frac{1}{a} \cdot \frac{\Delta a}{\Delta t} \qquad (4)$$

a : Gitterkonstante.

### IV.1. Meßverfahren:

Die vorliegenden Messungen wurden mit einem optischen Interferenzdilatometer nach PULFRICH (1893) durchgeführt. Dieses Verfahren eignet sich besonders dann, wenn größere Einkristalle zur Verfügung stehen. Es können ohne Mehrfachinterferenz mit dem Auge noch Längenänderungen von $\frac{\lambda}{20}$ der Na-Wellenlänge, also etwa 300 AE, sicher nachgewiesen werden.

Versuchsanordnung:




$P_1, P_2, P_3$ : Quarzplatten
Z : Quarzglaszylinder
Kr : Kristall
d : Dicke des Luftspaltes
ε : Keilwinkel zw. A und B

Abb.3

Zur Interferenz kommen die an A und B reklektierten Strahlen. Bei Reflexion am dichteren Medium tritt ein Phasensprung von $\pi$ auf, der einer halben Wellenlänge Gangdifferenz G entspricht.

Zwischen beiden Wellen besteht bei senkrechter Inzidenz ein Gangunterschied

$$G = 2d + \frac{\lambda}{2} \qquad (5)$$

Dunkelheit bzw. Löschung tritt ein, wenn der Gangunterschied $(1+2n)\,\frac{\lambda}{2}$ ist:

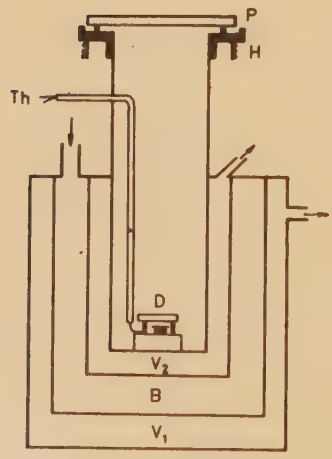
$$G = (1+2n)\,\frac{\lambda}{2} = 2d + \frac{\lambda}{2} \quad ; \; d = n\,\frac{\lambda}{2}.$$

Der Abstand zweier benachbarter Dunkelstreifen beträgt:

$$D = \frac{\lambda}{2\,n \cdot \tan\varepsilon} \qquad (6)$$

n = 1,000292 (für Luft von 20°C und Normaldruck)

Abb.4 zeigt den Aufbau des Kryostaten, der für die Tieftemperaturmessungen verwendet wurde.




$V_1, V_2$ : Vakuumkessel
B : Stickstoffbad
D : Dilatometerraum
Th : Thermoelement
H : Heizung
P : Abdeckplatte

Abb. 4

IV.2. Präparation:

Die zu den Messungen verwendeten Proben waren sämtlich von Prof. Dr. S. Haussühl aus wässriger Lösung gezüchtete, einschlußfreie Einkristalle, die auf $\pm$ 2.10$^{-3}$ mm planparallel geschliffen wurden.

Da das Na-Licht Duplettstruktur besitzt mit $\lambda_1$ = 5895,9 AE und $\lambda_2$ = 5889,9 AE, die beiden Wellen also eine Differenz von 6 AE aufweisen, fallen die Helligkeitsmaxima beider Systeme zusammen, wenn

$$1.\quad d = n.\frac{\lambda_1}{2} + \varphi' \quad (\varphi': \text{Phasensprung}) \qquad (7)$$

$$2.\quad d = (n+q)\frac{\lambda_2}{2} + \varphi' \qquad (7a)$$

daraus $$q.\frac{\lambda_2}{2} + n\left(\frac{\lambda_2}{2} - \frac{\lambda_1}{2}\right) = 0$$

und $$d - \varphi' = \frac{\overline{\lambda}^2}{12}.q$$

für q=1 ist $\varphi'$ vernachlässigbar, d wird dann $\approx 289\,\mu$; das heißt, bei einer Dicke des Luftspaltes d zwischen A und B (Abb.3) von 0 und 289$\mu$ ergibt sich optimaler Intensitätsunterschied. Entsprechend dieser Forderung wurde die Dicke der Kristalle gewählt, sie bewegt sich zwischen 7,63 und 13,63 mm. Einige Kristalle wurden bei tiefer Temperatur (etwa +3°C) präpariert, um eine Zersetzung der Oberfläche zu vermeiden.

IV.3. Durchführung der Messungen und Korrekturen:

Die Messungen erstreckten sich über ein Temperaturintervall von ca. 200°. Die in den Tabellen angegebenen $\alpha$ - Werte stellen das Mittel über ein Temperaturintervall $\Delta t$ dar, das sich je nach Größe von $\alpha$ zwischen 20° und 30° bewegt. ($\bar{t} = \frac{t_1+t_2}{2}$)

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Eisen-Konstantan Thermoelement, das mit den Fixpunkten Schmelzp. Hg, Sublimationspunkt $CO_2$, Siedep. Ar und Siedep. $N_2$ geeicht wurde. Die Grundplatte $P_1$ (Abb.3) mußte wegen der großen thermischen Empfindlichkeit der Alaune aus 15 mm starkem Quarzglas gewählt werden, da bei einer ursprünglich eingesetzten Messingplatte die Wärme zu rasch abgeführt wurde und so die Kristalle starken Spannungen unterworfen waren, was oft zu Rissen führte. Der geringen thermischen Leitfähigkeit der Alaune ist die Hysterese der $\alpha$- Werte zwischen Abkühlen und Aufheizen in ein und demselben Temperaturbereich zuzuschreiben, sie beträgt bis zu 10%. Sämtliche Messungen wurden aus diesem Grunde in einer Richtung, von höherer zu tieferer Temperatur, durchgeführt.

Da auch der Quarzglasring der Dilatometerzelle eine endliche Ausdehnung besitzt, setzt sich die beobachtete Längenänderung $\Delta d$ aus der Längenänderung des Kristalls $\Delta d_{Krist.}$ und der des Quarzglasringes $\Delta d_{Quarz}$ zusammen:

$$\Delta d = \Delta d_{Krist.} - \Delta d_{Quarz} \qquad (8)$$

Die "Quarzglaskorrektur" macht je nach Größe von $\alpha$ bis zu 10% aus.

Die Messungen erfolgten in Luft, daher sind die gemessenen Werte zu korrigieren. Die entsprechende Korrektur lautet nach EBERT (1940)

$$S = \frac{2d}{\lambda}(n_o - n_1) \qquad (9)$$

(abzuziehende Streifen pro $^oC$)

für n(t, p) gilt: $n_1 - 1 = (n_o - 1)\,\frac{1}{1+\beta t}\cdot\frac{b}{760}$ (9a)

$n_o$ = 1,000313 (für 0°C und 760 mm Hg).

$\beta$ : Ausdehnungskoeffizient der Luft

d : Dicke des Luftkeils.

Zwischen 0°C und - 20°C also $\Delta t = 20^{\circ}$ und d = 300 $\mu$ ergibt sich z. B. eine Verringerung der Streifenzahl um 0,025 Streifen.

Der relative Fehler der folgenden Messungen beträgt maximal $\pm$ 3%.

IV.4. Meßergebnisse:

An 30 Gliedern der isotypen Reihe, der Zusammensetzung

$A^{1+}\ B^{3+}\ (C^{6+}O_4)\ 12\ H_2O$

wobei $A^{1+}$ : Na, K, Rb, Tl, $NH_4$, Cs, $NH_3CH_3$, $NH_3NH_2$, $NH_3OH$

$B^{3+}$ : Al, V, Cr, Fe, Ga, In

$C^{6+}$ : S, Se

wurde die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung im Temperaturbereich zwischen + 20°C und -175°C untersucht. Bei den Alaunen, die bei tiefen Temperaturen Umwandlungen zeigen, erfolgte die Messung mit Einkristallen bis in die Nähe des Umwandlungspunktes. Mit $NH_3CH_3$-Al-S, $NH_3NH_2$-Al-S und $NH_3OH$-Al-S wurde die Phasengrenze mit Presskörpern, die aus Kristallpulver der Korngröße 40-100 $\mu$ und mit einem Druck von 5t/cm$^2$ hergestellt waren, überschritten. Um Aufschluß über die Abhängigkeit vom Realbau zu erhalten, wurden verschiedene Individuen von K-Al-S-Dh, K-Cr-S-Dh und $NH_4$-Al-S-Dh untersucht.

Alle Kristalle wurden mindestens zweimal gemessen.

Literaturwerte:

Von S. Haussühl wurden an 41 verschiedenen Alaunen die Koeffizienten der thermischen Ausdehnung bei 0°C, teilweise auch bei + 30°C bestimmt. Die hier vorliegenden Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit diesen überein.

H.P. KLUG und L. ALEXANDER ermittelten auf röntgenographischem Wege für Temperaturen zwischen + 20°C und + 50°C folgende mittlere Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha \cdot 10^{-6}$):

| | | |
|---|---|---|
| K-Al-S-Dh | 11,0 ± 0,3 | (12,0) |
| $NH_4$-Al-S-Dh | 9,5 ± 0,2 | ( 7,2) |
| $NH_4$-Cr-S-Dh | 10,6 ± 0,4 | (10,5) |
| Tl-Al-S-Dh | 13,1 ± 0,3 | (10,4) |

(In Klammern eigene Meßwerte bei 0°C).

Tieftemperaturuntersuchungen an $NH_4$-Al-S und K-Al-S hat A.K. SREEDHAR (1954) vorgelegt:

$NH_4$-Al-S

| t (°C) | $\alpha \cdot 10^6$/°C |
|---|---|
| 0,0 | 6,65 (7,2) |
| - 20,0 | 6,13 (5,3) |
| - 40,0 | 5,00 (4,2) |
| - 60,0 | 3,75 (3,2) |
| - 80,0 | 2,84 (2,4) |
| -100,0 | 2,13 (1,7) |
| -120,0 | 1,50 (1,1) |
| -140,0 | 1,13 (0,8) |
| -160,0 | 0,86 (0,6) |

K-Al-S

| t (°C) | $\alpha \cdot 10^6$/°C |
|---|---|
| + 5,0 | 9,10 (12,0) |
| - 18,0 | 7,94 (11,0) |
| - 43,0 | 5,35 ( 9,9) |
| - 72,0 | 4,30 ( 9,8) |
| -103,0 | 3,10 (10,0) |
| -135,0 | 1,74 (11,9) |
| -170,0 | 1,24 (15,0) |

In Tabelle 2 sind die Ausdehnungskoeffizienten der untersuchten Alaune zusammengestellt.

Tabelle 2 :

$\alpha$ K-Al-S-Dh (Kristall 1)

| $\vartheta$ (°C) | $\alpha.10^6$/°C |
|---|---|
| -170,3 | 15,0 |
| -137,0 | 11,9 |
| -115,3 | 10,7 |
| -102,1 | 10,0 |
| - 81,1 | 10,2 |
| - 60,0 | 9,4 |
| - 57,9 | 9,8 |
| - 42,1 | 9,9 |
| - 38,6 | 9,7 |
| - 20,6 | 10,9 |
| - 17,8 | 11,0 |
| - 2,4 | 12,0 |
| + 0,5 | 11,8 |

$\alpha$ K-Al-S-Dh (Presskörper)

| | |
|---|---|
| -146,8 | 13,8 |
| -126,9 | 13,7 |
| -111,5 | 12,6 |
| - 98,7 | 11,5 |
| - 81,7 | 10,5 |
| - 65,4 | 10,2 |
| - 48,5 | 9,9 |
| - 41,2 | 10,2 |
| - 40,1 | 10,4 |
| - 29,4 | 10,1 |
| - 24,7 | 9,3 |
| - 1,5 | 10,6 |

$\alpha$ K-Al-S-Dh (Kristall 2)

| $\vartheta$ (°C) | $\alpha.10^6$/°C |
|---|---|
| -163,0 | 13,9 |
| -139,5 | 13,5 |
| -118,0 | 12,9 |
| -111,4 | 11,3 |
| -108,8 | 11,1 |
| - 92,5 | 11,9 |
| - 86,5 | 11,9 |
| - 72,2 | 11,5 |
| - 72,0 | 11,5 |
| - 62,1 | 10,8 |
| - 60,7 | 10,3 |
| - 51,7 | 10,3 |
| - 51,1 | 9,9 |
| - 49,7 | 10,1 |
| - 44,0 | 10,0 |
| - 38,0 | 10,5 |
| - 36,0 | 10,2 |
| - 30,1 | 10,3 |
| - 27,9 | 10,1 |
| - 20,0 | 10,6 |
| - 16,7 | 10,5 |
| - 14,5 | 10,2 |
| - 5,5 | 11,3 |
| + 2,4 | 12,0 |
| + 3,5 | 12,0 |
| + 3,7 | 11,9 |

α K-Cr-S-Dh

| ϑ (°C) | α.10⁶/°C |
|---|---|
| -166,5 | 15,8 |
| -148,5 | 14,0 |
| -130,9 | 13,0 |
| -121,8 | 11,2 |
| -115,8 | 11,1 |
| -104,8 | 10,1 |
| -100,4 | 10,0 |
| - 94,2 | 10,5 |
| - 88,5 | 9,8 |
| - 87,6 | 9,7 |
| - 76,1 | 11,5 |
| - 70,9 | 10,4 |
| - 51,6 | 9,6 |
| - 48,9 | 10,3 |
| - 46,6 | 10,4 |
| - 34,8 | 10,5 |
| - 19,6 | 10,8 |
| - 19,3 | 11,0 |
| - 11,1 | 11,8 |
| + 4,0 | 12,4 |
| + 6,8 | 13,3 |

α K-Al-Se-Dh

| ϑ (°C) | α.10⁶/°C |
|---|---|
| -162,3 | 5,0 |
| -141,7 | 5,9 |
| -113,5 | 6,1 |
| - 83,1 | 5,2 |
| - 56,5 | 3,8 |
| - 30,3 | 2,9 |
| - 1,4 | 3,2 |
| - 1,2 | 3,4 |

α Na-Al-S-Dh

| | |
|---|---|
| -151,0 | 8,2 |
| -127,1 | 9,6 |
| -112,2 | 10,4 |
| - 99,7 | 11,1 |
| - 88,3 | 12,3 |
| - 86,2 | 13,2 |
| - 81,1 | 13,2 |
| - 79,4 | 12,5 |
| - 68,0 | 12,3 |
| - 65,3 | 12,1 |
| - 47,7 | 11,7 |
| - 17,7 | 12,3 |
| - 14,0 | 12,3 |
| - 4,5 | 13,8 |

$\alpha$ Rb-Al-S-Dh

| $\vartheta$ (°C) | $\alpha.10^6/°C$ |
|---|---|
| -171,6 | 8,3 |
| -153,1 | 8,3 |
| -152,8 | 8,3 |
| -132,5 | 8,7 |
| -120,6 | 8,0 |
| -119,4 | 8,2 |
| - 98,6 | 7,4 |
| - 90,4 | 7,1 |
| - 88,9 | 7,4 |
| - 76,0 | 6,8 |
| - 72,2 | 6,9 |
| - 68,5 | 6,7 |
| - 67,5 | 6,8 |
| - 58,0 | 5,9 |
| - 48,5 | 6,2 |
| - 40,2 | 6,1 |
| - 28,7 | 6,3 |
| - 26,4 | 6,3 |
| - 16,2 | 6,8 |
| - 8,0 | 7,0 |
| - 5,2 | 6,8 |
| + 1,2 | 7,7 |
| + 1,4 | 7,7 |

$\alpha$ Rb-Al-Se-Dh

| $\vartheta$ (°C) | $\alpha.10^6/°C$ |
|---|---|
| -157,2 | 11,6 |
| -144,0 | 12,0 |
| -132,2 | 13,6 |
| -124,2 | 12,5 |
| -107,2 | 11,9 |
| - 83,0 | 12,2 |
| - 67,4 | 12,6 |
| - 61,2 | 12,1 |
| - 48,6 | 12,2 |
| - 35,7 | 10,7 |
| - 24,5 | 11,4 |
| + 1,0 | 12,0 |
| + 1,9 | 11,7 |

$\alpha$ Rb-Fe-S-Dh

| | |
|---|---|
| - 79,4 | 7,7 |
| - 62,0 | 7,5 |
| - 37,5 | 6,3 |
| - 25,2 | 5,7 |
| + 0,6 | 7,3 |

$\alpha$ Rb-Cr-S-Dh

| $\tau$ (°C) | $\alpha.10^6$/°C |
|---|---|
| -161,0 | 12,6 |
| -142,2 | 13,1 |
| -124,3 | 12,6 |
| -109,7 | 13,0 |
| - 98,5 | 11,8 |
| - 85,3 | 12,3 |
| - 68,8 | 10,0 |
| - 52,2 | 8,7 |
| - 37,3 | 8,0 |
| - 24,2 | 8,5 |
| 0,0 | 10,0 |
| + 5,1 | 10,5 |
| + 9,8 | 11,1 |

$\beta$ Rb-V-S-Dh

| | |
|---|---|
| -141,7 | 19,1 |
| -120,1 | 20,6 |
| -106,8 | 21,0 |
| -102,5 | 22,3 |
| - 93,9 | 22,4 |
| - 86,1 | 24,3 |
| - 68,2 | 24,4 |
| - 49,6 | 25,0 |
| - 27,8 | 25,1 |
| + 2,5 | 29,0 |
| + 7,2 | 30,2 |

$\alpha$ $NH_4$-Al-Se-Dh

| $\tau$ (°C) | $\alpha.10^6$/°C |
|---|---|
| -156,7 | 5,6 |
| -147,6 | 6,3 |
| -141,0 | 6,6 |
| -130,6 | 6,9 |
| -115,5 | 7,4 |
| -102,8 | 7,5 |
| - 99,7 | 7,5 |
| - 85,7 | 8,3 |
| - 67,5 | 8,2 |
| - 50,3 | 8,2 |
| - 49,8 | 7,9 |
| - 35,1 | 8,1 |
| - 19,3 | 8,8 |
| - 5,8 | 9,3 |
| + 2,5 | 9,7 |
| + 10,5 | 10,7 |

$\beta$ $NH_4$-V-S-Dh

| | |
|---|---|
| -113,5 | 25,5 |
| - 90,5 | 28,1 |
| - 69,4 | 29,5 |
| - 45,5 | 28,3 |
| - 29,0 | 29,5 |
| - 10,0 | 30,0 |
| + 6,9 | 35,0 |

$\alpha NH_4$-Al-S-Dh

| ϑ (°C) | $\alpha.10^6$/°C |
|---|---|
| -163,0 | 0,6 |
| -131,6 | 0,9 |
| -109,5 | 1,3 |
| - 82,4 | 2,4 |
| - 74,0 | 2,5 |
| - 47,3 | 3,9 |
| - 29,8 | 4,7 |
| - 22,7 | 5,1 |
| - 12,4 | 5,9 |
| - 7,4 | 6,4 |
| - 5,7 | 6,3 |
| - 0,8 | 7,2 |
| + 0,3 | 6,9 |
| + 1,2 | 7,1 |

$\alpha NH_4$-Ga-S-Dh

| ϑ (°C) | $\alpha.10^6$/°C |
|---|---|
| -160,4 | 2,6 |
| -142,1 | 2,8 |
| -115,3 | 3,0 |
| - 93,2 | 3,7 |
| - 73,2 | 5,3 |
| - 49,9 | 6,4 |
| - 35,7 | 6,9 |
| - 26,5 | 7,7 |
| - 25,7 | 7,6 |
| - 11,5 | 8,2 |
| - 1,0 | 8,6 |
| + 5,6 | 9,5 |
| + 9,4 | 9,4 |

$\alpha NH_4$-Cr-S-Dh

| | |
|---|---|
| -147,6 | 2,6 |
| -116,0 | 3,2 |
| - 97,8 | 3,8 |
| - 90,4 | 4,8 |
| - 53,7 | 5,6 |
| - 48,8 | 6,2 |
| - 29,1 | 6,5 |
| - 22,0 | 7,7 |
| + 2,8 | 10,5 |
| + 5,2 | 11,5 |

$\alpha NH_4$-In-S-Dh

| | |
|---|---|
| -121,3 | 10,0 |
| -109,3 | 10,6 |
| - 93,0 | 10,6 |
| - 79,1 | 11,0 |
| - 69,4 | 10,4 |
| - 59,8 | 10,3 |
| - 49,7 | 9,8 |
| - 49,0 | 10,3 |
| - 38,4 | 10,1 |
| - 10,0 | 12,3 |

$\alpha$ Tl-Al-S-Dh

| ϑ (°C) | $\alpha.10^6/°C$ |
|---|---|
| -156,2 | 8,5 |
| -131,0 | 9,0 |
| -104,8 | 9,8 |
| - 86,8 | 8,9 |
| - 58,9 | 8,9 |
| - 38,2 | 8,8 |
| - 22,9 | 9,2 |
| + 1,9 | 10,4 |

$\alpha$ Tl-Al-Se-Dh

| | |
|---|---|
| -155,8 | 11,6 |
| -133,1 | 11,2 |
| -113,8 | 11,2 |
| -113,3 | 10,8 |
| - 97,0 | 11,8 |
| - 93,0 | 12,3 |
| - 82,1 | 11,2 |
| - 73,8 | 11,6 |
| - 67,6 | 10,9 |
| - 51,6 | 9,2 |
| - 51,5 | 9,5 |
| - 33,5 | 9,3 |
| - 27,5 | 9,3 |
| - 14,9 | 9,2 |
| - 8,0 | 9,9 |
| + 8,8 | 10,5 |

$\alpha$ Tl-Ga-S-Dh

| ϑ (°C) | $\alpha.10^6/°C$ |
|---|---|
| -159,8 | 10,8 |
| -136,8 | 11,6 |
| -120,2 | 11,0 |
| -108,4 | 11,2 |
| -105,6 | 10,9 |
| - 91,8 | 11,1 |
| - 89,6 | 11,4 |
| - 75,6 | 11,8 |
| - 70,1 | 11,4 |
| - 53,4 | 11,2 |
| - 33,0 | 11,6 |
| - 2,5 | 14,5 |

$\alpha$ Tl-Cr-S-Dh

| | |
|---|---|
| -102,2 | 9,7 |
| - 90,0 | 9,1 |
| - 78,1 | 9,5 |
| - 66,5 | 10,0 |
| - 49,1 | 9,4 |
| - 33,3 | 10,0 |
| - 19,2 | 10,4 |
| + 1,4 | 12,3 |
| + 3,7 | 11,9 |

$\alpha$ Cs-Al-Se-Dh

| $\tau$ (°C) | $\alpha.10^6$/°C |
|---|---|
| -158,8 | 12,6 |
| -142,0 | 13,7 |
| -126,3 | 14,3 |
| -114,8 | 14,4 |
| -101,9 | 14,8 |
| - 87,7 | 16,3 |
| - 69,0 | 16,3 |
| - 50,8 | 14,6 |
| - 35,0 | 14,9 |
| - 25,1 | 15,7 |
| - 5,0 | 17,0 |
| 0,0 | 17,1 |

$\alpha$ Cs-Ga-Se-Dh

| | |
|---|---|
| -158,3 | 14,0 |
| -140,8 | 14,5 |
| -128,6 | 15,5 |
| -114,1 | 17,4 |
| -102,0 | 17,4 |
| - 96,9 | 18,1 |
| - 85,4 | 18,5 |
| - 71,2 | 17,6 |
| - 57,6 | 17,8 |
| - 42,0 | 16,8 |
| - 28,0 | 17,9 |
| - 23,4 | 17,9 |
| 0,0 | 19,8 |

$\beta$ Cs-Al-S-Dh

| $\tau$ (°C) | $\alpha.10^6$/°C |
|---|---|
| -163,0 | 13,5 |
| -146,9 | 14,7 |
| -141,[illegible] | 15,8 |
| -121,2 | 17,7 |
| -114,0 | 17,4 |
| - 95,7 | 19,6 |
| - 89,6 | 20,4 |
| - 74,0 | 21,1 |
| - 73,6 | 20,5 |
| - 66,0 | 20,4 |
| - 58,0 | 20,7 |
| - 51,4 | 21,2 |
| - 49,0 | 22,1 |
| - 46,0 | 22,0 |
| - 37,0 | 21,0 |
| - 33,0 | 21,3 |
| - 31,8 | 21,4 |
| - 16,9 | 23,3 |
| - 7,2 | 24,0 |
| + 8,5 | 24,6 |

βCs-Cr-S-Dh

| ϑ (°C) | α.10⁶/°C |
|---|---|
| -159,5 | 14,0 |
| -151,8 | 15,6 |
| -143,5 | 15,8 |
| -127,5 | 17,0 |
| -125,3 | 16,4 |
| -115,8 | 17,3 |
| -105,2 | 18,6 |
| - 94,4 | 19,0 |
| - 85,6 | 18,9 |
| - 72,9 | 20,5 |
| - 60,2 | 20,9 |
| - 46,9 | 21,6 |
| - 33,1 | 21,4 |
| - 22,2 | 23,3 |
| + 4,3 | 25,3 |
| + 8,0 | 26,7 |

βCs-Ga-S-Dh

| | |
|---|---|
| -153,8 | 14,3 |
| -124,8 | 16,6 |
| -102,6 | 17,6 |
| - 88,2 | 19,3 |
| - 68,1 | 20,2 |
| - 48,9 | 19,6 |
| - 37,3 | 20,1 |
| - 20,4 | 20,7 |
| - 16,3 | 22,7 |
| - 11,4 | 23,4 |
| + 3,0 | 25,3 |

βCs-V-S-Dh

| ϑ (°C) | α.10⁶/°C |
|---|---|
| -147,0 | 16,6 |
| -121,1 | 18,2 |
| -112,5 | 19,4 |
| - 97,7 | 20,4 |
| - 84,1 | 21,1 |
| - 68,0 | 22,5 |
| - 54,0 | 22,6 |
| - 35,3 | 23,8 |
| - 23,4 | 23,0 |
| - 8,5 | 23,7 |
| + 9,1 | 26,0 |

βCs-Fe-S-Dh

| | |
|---|---|
| -163,0 | 14,2 |
| -143,0 | 15,8 |
| -124,8 | 18,3 |
| -108,7 | 19,4 |
| - 91,2 | 21,1 |
| - 68,2 | 22,6 |
| - 49,6 | 22,3 |
| - 44,0 | 22,5 |
| - 28,2 | 22,7 |
| - 14,3 | 23,8 |
| - 13,6 | 22,8 |
| + 7,2 | 25,8 |
| + 7,3 | 24,5 |

$\beta$ $NH_3CH_3$-Al-S-Dh (Presskörper)

| $\vartheta$ (°C) | $\alpha.10^6$/°C |
|---|---|
| -153,1 | 13,6 |
| -144,2 | 13,9 |
| -135,2 | 14,3 |
| -126,3 | 14,2 |
| - 74,0 | 20,5 |
| - 62,4 | 20,3 |
| - 50,0 | 20,0 |
| - 49,3 | 19,9 |
| - 41,8 | 20,7 |
| - 40,0 | 21,3 |
| - 31,3 | 22,4 |
| - 0,5 | 24,6 |

$\alpha$ $NH_3OH$-Al-S-Dh (Presskörper)

| | |
|---|---|
| -147,9 | 7,4 |
| -127,6 | 7,5 |
| -111,8 | 8,1 |
| - 91,4 | 11,7 |
| - 71,9 | 11,9 |
| - 52,0 | 12,1 |
| - 30,3 | 13,5 |
| - 14,2 | 15,2 |
| + 10,0 | 16,6 |

$\beta$ $NH_3CH_3$-Al-Se-Dh (Kristall)

| | |
|---|---|
| - 40,5 | 23,5 |
| - 21,8 | 24,9 |
| + 6,9 | 28,2 |

$\beta$ $NH_3NH_2$-Al-S-Dh (Presskörper)

| $\vartheta$ (°C) | $\alpha.10^6$/°C |
|---|---|
| -161,9 | 12,5 |
| -140,7 | 15,0 |
| - 87,0 | 17,9 |
| - 71,0 | 18,0 |
| - 44,7 | 23,1 |
| - 21,1 | 25,4 |
| + 3,2 | 28,1 |

$\beta$ $NH_3NH_2$-Al-S-Dh (Kristall)

| | |
|---|---|
| - 93,1 | 22,5 |
| - 81,8 | 23,7 |
| - 68,1 | 25,2 |
| - 52,2 | 24,4 |
| - 42,0 | 24,4 |
| - 22,2 | 26,0 |
| - 20,0 | 25,6 |
| - 16,0 | 26,0 |
| + 6,2 | 27,8 |

$\beta$ $NH_3CH_3$-Al-S-Dh (Kristall)

| | |
|---|---|
| - 77,5 | 20,3 |
| - 65,0 | 21,3 |
| - 42,0 | 22,4 |
| - 24,6 | 23,0 |
| - 0,1 | 25,8 |

Abb. $5_1$ - $5_8$ : Graphische Darstellung der Ausdehnungskoeffizienten.

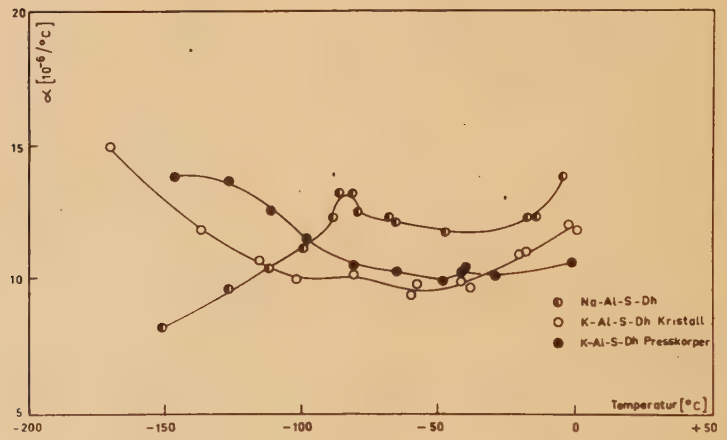



Abb. $5_1$

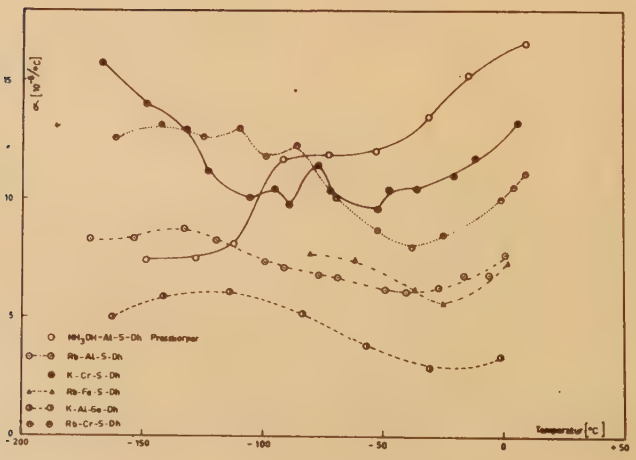



Abb. $5_2$

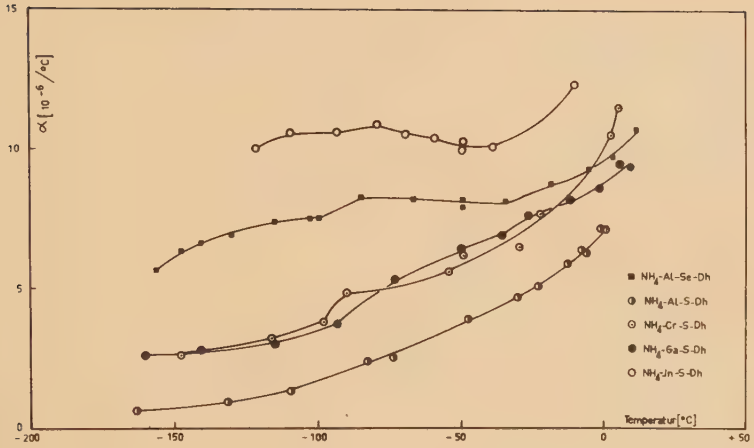

15
10
5
0
- 200
- 150
- 100
- 50
0
+ 50
Temperatur [°C]
$NH_4$-Al-Se-Dh
$NH_4$-Al-S-Dh
$NH_4$-Cr-S-Dh
$NH_4$-Ga-S-Dh
$NH_4$-In-S-Dh

Abb. $5_3$

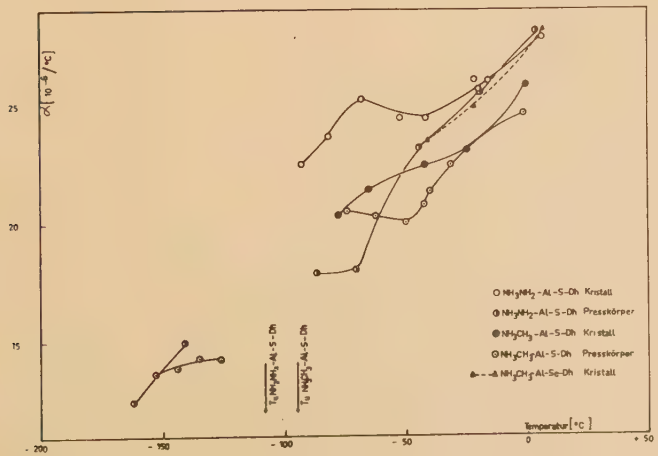

25
20
15
- 200
- 150
- 100
- 50
0
+ 50
Temperatur [°C]
$NH_3NH_2$-Al-S-Dh Kristall
$NH_3NH_2$-Al-S-Dh Presskörper
$NH_3CH_3$-Al-S-Dh Kristall
$NH_3CH_3$-Al-S-Dh Presskörper
$NH_3CH_3$-Al-Se-Dh Kristall

Abb. $5_4$

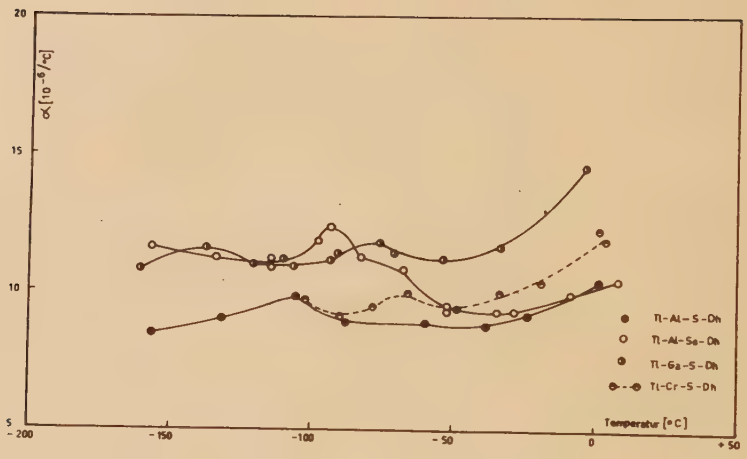

20
15
10
5
α [10⁻⁴/°C]
- 200
- 150
- 100
- 50
0
+ 50
Temperatur [°C]
Tl-Al-S-Dh
Tl-Al-Se-Dh
Tl-Ga-S-Dh
Tl-Cr-S-Dh

Abb. $5_5$

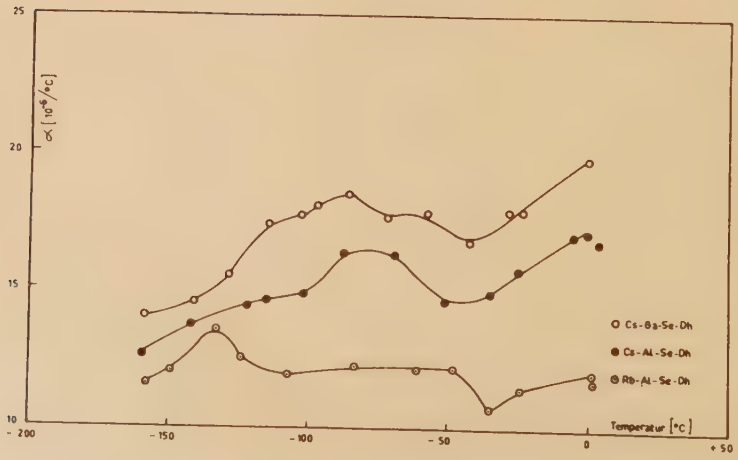

25
20
15
10
α [10⁻⁴/°C]
- 200
- 150
- 100
- 50
0
+ 50
Temperatur [°C]
Cs-Ga-Se-Dh
Cs-Al-Se-Dh
Rb-Al-Se-Dh

Abb. $5_6$

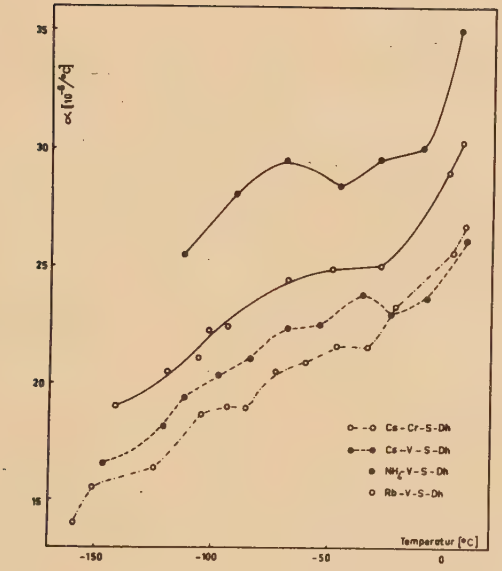

α [10⁻⁶/°C]
35
30
25
20
15
-150
-100
-50
0
Temperatur [°C]
Cs-Cr-S-Dh
Cs-V-S-Dh
NH₄-V-S-Dh
Rb-V-S-Dh

Abb. $5_7$

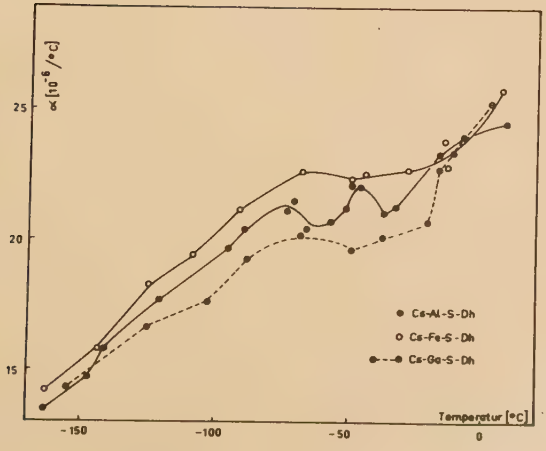

α [10⁻⁶/°C]
25
20
15
-150
-100
-50
0
Temperatur [°C]
Cs-Al-S-Dh
Cs-Fe-S-Dh
Cs-Ga-S-Dh

Abb. $5_8$

IV.5. Diskussion:

Aus Tabelle 2 und den Abb. $5_1$ bis $5_8$ ist zu entnehmen, daß sich die untersuchten Alaune bezüglich der thermischen Ausdehnung in fünf Gruppen einteilen lassen:

a) Die $\beta$ - Alaune (Abb. $5_7$, $5_8$) zeigen normalen, mit den Alkalihalogeniden vergleichbaren Verlauf der $\alpha(t)$ - Kurve, also stetige Abnahme zu tiefen Temperaturen; lediglich im Bereich von - 25°C bis - 70°C variiert $\alpha$ bei allen $\beta$ - Alaunen.

b) Die $\alpha$- Alaune (Abb. $5_1$, $5_2$, $5_5$ und $5_6$), mit Ausnahme der Ammonalaune, verhalten sich völlig anders. Tl-Al-S, Tl-Ga-S und Tl-Cr-S, ebenso Rb-Al-S und Rb-Al-Se haben fast konstantes $\alpha$. K-Al-S und K-Cr-S weisen bei - 50°C, Rb-Cr-S bei - 40°C ein Minimum auf, zu tieferen Temperaturen hin nimmt $\alpha$ stark zu. Ein Preßkörper von K-Al-S unterscheidet sich nur wenig vom Einkristall. Der Ersatz S → Se bringt im thermischen Verhalten keine grundsätzlichen Unterschiede: Cs-Al-Se und Cs-Ga-Se weichen etwas von den übrigen $\alpha$- Selenat - Alaunen ab, K-Al-Se stellt mit außergewöhnlichen kleinen $\alpha$ - Werten eine eigenartige Ausnahme dar.

c) Alle untersuchten Ammonalaune (Abb. $5_3$) fallen aus der Reihe der oben angeführten $\alpha$ - Alaune. Auffallend ist die starke Abnahme der Ausdehnungskoeffizienten mit abnehmender Temperatur, bei $NH_4$-Al-S beträgt $\alpha$ bei -163°C beispielsweise nur noch $0{,}6.10^{-6}/°C$.

Da die $\alpha(t)$ - Kurve der Ammonalaune im Gegensatz zu den anderen $\alpha$ - Alaunen monoton fällt, läßt sich die Temperaturabhängigkeit durch Interpolationsgleichungen der Art

$$\alpha = a + bt + ct^2 + dt^3 \text{ (Temperatur t in } ^\circ C)$$

annähernd beschreiben. Z. B. erhält man für $NH_4$-Al-S

$\alpha = 7{,}1.10^{-6} + 1{,}0.10^{-7}\ t + 0{,}62.10^{-9}\ t^2 + 1{,}5.10^{-12} t^3$

und $NH_4$-Cr-S

$\alpha = 10{,}3.10^{-6} + 1{,}22.10^{-7}\ t + 0{,}61.10^{-9}\ t^2 + 0{,}87.10^{-12}\ t^3$.

Die Ausdehnungskoeffizienten von $NH_4$-Al-Se sind weniger stark temperaturabhängig als die der Ammon - Sulfat-Alaune.

d) $\gamma$ - Na-Al-S (Abb. $5_1$) unterscheidet sich von $\alpha$- und $\beta$ - Alaunen, die $\alpha(t)$ - Kurve besitzt bei - 85°C ein Maximum, im Bereich zwischen - 85°C und -150°C ist $\alpha$ stark temperaturabhängig.

e) Die Alaune mit asymmetrischen Bausteinen (Abb. $5_4$) unterscheiden sich bis zum Umwandlungspunkt nicht von den übrigen $\alpha$ - bzw. $\beta$ - Alaunen. Die Umwandlung ist bei diesen Alaunen mit einer Volumenkontraktion verbunden, einen steilen Anstieg in der $\alpha(t)$ - Kurve zeigt dagegen nur $NH_3CH_3$-Al-S.

Tabelle 3 (für Preßkörper):

Längenänderung beim Umwandlungspunkt:

| | |
|---|---|
| $NH_3CH_3$-Al-S | $\frac{\Delta l}{l} = 6{,}01.10^{-4}$ |
| $NH_3NH_2$-Al-S | $\frac{\Delta l}{l} = 7{,}86.10^{-4}$ |
| $NH_3OH$-Al-S | $\frac{\Delta l}{l} = 10{,}0.10^{-4}$. |

Messungen an verschiedenen Kristallindividuen ergaben bei K-Al-S eine Streuung der Werte bis 20%, während die Werte für verschiedene Kristalle von K-Cr-S und $NH_4$-Al-S innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmten.

Bei vielen Alaunen ist in einem bestimmten Temperaturbereich mehr oder weniger starke Variation der $\alpha$ - Werte zu beobachten. Z. B. treten Minima auf bei Cs-Al-S ($-37^{\circ}C$ und $-66^{\circ}C$), Rb-Al-Se ($-36^{\circ}C$), Maxima bei Cs-Al-S ($-49^{\circ}C$), Cs-V-S ($-35^{\circ}C$), $NH_4$-V-S ($-70^{\circ}C$), Tl-Al-S ($-93^{\circ}C$), Rb-Al-Se ($-132^{\circ}C$), K-Cr-S ($-76^{\circ}C$) und $NH_3NH_2$-Al-S ($-68^{\circ}C$). Vermutlich sind diese Erscheinungen auf Versetzungen und Baufehler der Realkristalle zurückzuführen. Ähnliche Unstetigkeiten wurden auch bei den Alkalihalogeniden beobachtet. VISWAMITRA und RAMASESHAN (1962) entdeckten an KJ auf Grund röntgenographischer Ausdehnungsmessungen solche Maxima und Minima; zur Deutung werden zwei Möglichkeiten angegeben:

a) Wechsel der Energiezustände der Atome bzw. Ionen rufen anomale thermische Ausdehnung hervor.

b) Besetzung der Schottky-Leerstellen mit Elektronen, die bei Temperaturerhöhung freigelassen werden und durch Änderung des elektrischen Feldes eine Ausdehnung bewirken, die sich der des Gitters überlagert.

Die Arbeit von TROST (1963) zeigt, daß alle Alkalijodide, -bromide und -chloride solche Anomalien aufweisen. Die Zahl der Schottky-Fehlstellen, die z. B. für NaCl von STRAUMANIS (1953) zu $3.10^{18}/cm^3$ berechnet wurde, dürfte dafür ausreichen.

## IV.5.1. Vergleich Ionenradius und thermische Ausdehnung bei $\alpha$ - und $\beta$ - Alaunen.

Tabelle 4 :

Variation des einwertigen Kations bei gleichbleibendem dreiwertigen Kation ($Al^{3+}$).

| Kation | r[AE] | 0°C | - 50°C | -100°C | -150°C |
|---|---|---|---|---|---|
| $Na^+$ | 0,95 | 14,0 | 11,7 | 11,3 | 8,3 |
| $K^+$ | 1,33 | 12,0 (3,4) | 10,0 (3,6) | 10,0 (5,8) | 13,7 (5,5) |
| $Tl^+$ | 1,40 | 10,4 (10,4) | 8,9 (9,4) | 9,7 (11,5) | 8,5 (11,5) |
| $NH_4^+$ | 1,48 | 7,2 (9,7) | 3,8 (8,0) | 1,7 (7,5) | 0,7 (6,0) |
| $Rb^+$ | 1,48 | 7,7 (11,7) | 6,2 (12,1) | 7,5 (12,0) | 8,4 (12,0) |
| $Cs^+$ | 1,69 | 24,5 (17,1) | 21,7 (14,5) | 19,2 (15,0) | 14,5 (13,2) |

Die Werte in Klammern gelten für die entsprechenden Selenate.

Ionenradien nach PAULING.

Tabelle 5 :

Variation der dreiwertigen Kationen (alle Werte für 0°C).

| Kation | r[AE] | K | Tl | $NH_4$ | Rb | Cs |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al | 0,50 | 12,0 | 10,4 | 7,2 | 7,7 | 24,5 |
| Ga | 0,62 | 14,9* | 14,5 | 8,8 | 11,0* | 25,3 |
| Fe | 0,64 | | | 8,85* | 7,4 | 25,8 |
| Cr | 0,69 | 13,2 | 12,3 | 10,5 | 10,0 | 26,7 |
| V | 0,74 | 32,0* | 32,5* | 35,0 | 29,0 | 26,0 |
| In | 0,81 | | | 12,3 | 11,2* | 28,7* |

*) von S. HAUSSÜHL (1961) bestimmte Werte.

Aus den Tabellen 4 und 5 lassen sich folgende Gesetzmäßigkeiten ableiten:

1) Mit zunehmendem Radius des einwertigen Kations bei gleichbleibendem dreiwertigen Kation nimmt $\alpha$ bei den Sulfaten ab, bei den Selenaten zu. Bei tiefen Temperaturen ist für alle $\alpha$ - Ammonalaune diese Regel nicht erfüllt.
2) Mit zunehmendem Radius des dreiwertigen Kations bei gleichbleibendem einwertigen Kation nimmt $\alpha$ sowohl bei $\alpha$ -, als auch bei $\beta$ - Alaunen fast immer zu.

IV.5.2. Vergleich mit den Ausdehnungskoeffizienten der Alkalihalogenide:

Tabelle 6 : Abhängigkeit der thermischen Ausdehnung vom Ionenradius bei Alkalihalogeniden und Alaunen. (Die Ausdehnungskoeffizienten der Alkalihalogenide sind einer Arbeit von K.F. TROST entnommen)

Alkalichloride

| Kation | r [AE] | $\alpha$ (0°C) |
|---|---|---|
| Li | 0,6 | 40,7 |
| Na | 0,95 | 36,4 |
| K | 1,33 | 35,5 |
| Rb | 1,48 | 34,8 |

Aluminium-Sulfat-Alaune

| Kation | r [AE] | $\alpha$ (0°C) |
|---|---|---|
| Na | 0,95 | 14,0 |
| K | 1,35 | 12,0 |
| Tl | 1,40 | 10,4 |
| Rb | 1,48 | 7,7 |

| Na-Halogenide | | | Cs-Alaune | | $NH_4$-Alaune |
|---|---|---|---|---|---|
| Anion | r [AE] | $\alpha$(0°C) | Kation | r [AE] | $\alpha$(0°C) | $\alpha$ (0°C) |
| F | 1,36 | 29,8 | Al | 0,50 | 24,5 | 7,2 |
| Cl | 1,81 | 36,4 | Ga | 0,62 | 25,3 | 8,8 |
| Br | 1,95 | 37,0 | Fe | 0,64 | 25,8 | 8,85 |
| J | 2,16 | 41,4 | Cr | 0,69 | 26,7 | 10,5 |

Die Gegenüberstellung zeigt, daß die Abhängigkeit vom Ionenradius bei Alkalihalogeniden und Alaunen gleichsinnig verläuft. Die Abnahme von $\alpha$ mit zunehmendem Radius des einwertigen Kations ist jedoch bei den Alaunen wesentlich stärker ausgeprägt. Das dreiwertige Kation hat nur bei den $\alpha$ Alaunen vergleichbaren Einfluß auf die $\alpha$ - Werte, bei den $\beta$ - Alaunen macht sich der Ersatz dieser Bausteine wenig bemerkbar.

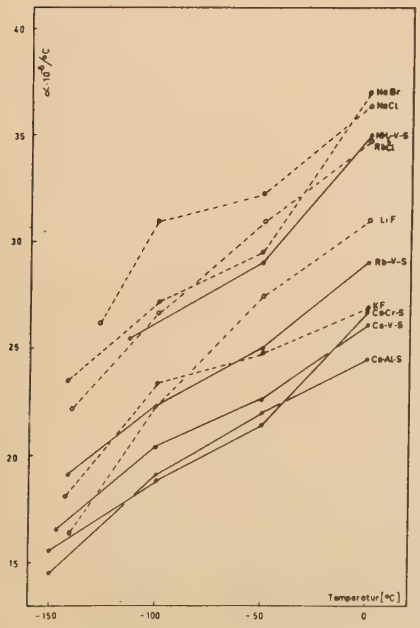



Abb. 6

In Abb. 6 sind die Ausdehnungskoeffizienten einiger $\beta$-Alaune und Alkalihalogenie im Bereich zwischen $0^{\circ}C$ und $-150^{\circ}C$ dargestellt. Aus der Gegenüberstellung geht hervor, daß die $\beta$ - Alaune in Temperaturabhängigkeit und Größenordnung von $\alpha$ relativ gut mit den Alkalihalogeniden übereinstimmen; sie verhalten sich normal. Die $\alpha$ - Alaune sind nicht mit den Alkalihalogeniden vergleichbar.

IV.5.3. Kompressibilität - thermische Ausdehnung.

Die dynamische Kompressibilität wurde gemäß

$$3/(C_{11} + 2C_{12}) = K \qquad (10)$$

aus den von S. HAUSSÜHL (1961) gemessenen elastischen Konstanten berechnet. So weit die thermo-elastischen Konstanten bekannt waren, sind die K-Werte für $0^{\circ}C$ angegeben. $\alpha$ gilt ebenfalls für $0^{\circ}C$.

In Tabelle 7 stellt die obere Reihe $\alpha\,[10^{-6}/^{\circ}C]$, die untere Reihe K $[cm^3/10^{12}erg]$ dar.

Tabelle 7 :

| | Al-S | Al-Se | Ga | Fe | Cr | V | In |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Na | 14,0<br>3,75 | | | | | | |
| K | 12,0<br>6,77 | 3,4<br>7,02 | | | 13,2<br>6,83* | | |
| Tl | 10,4<br>6,25 | 10,4<br>6,78 | 14,5<br>6,5 | | | | |
| $NH_4$ | 7,2<br>6,4 | 9,7<br>6,68 | 8,8<br>6,78 | | 10,5<br>6,47* | 35,0<br>5,42* | 12,3<br>6,86* |
| Rb | 7,7<br>6,62 | 11,7<br>6,78 | | 7,4<br>6,75* | 10,0<br>6,62* | 29,0<br>5,42* | |
| Cs | 24,5<br>4,78 | 17,1<br>6,03 | 25,3<br>4,82 | 25,8<br>4,93 | 26,7<br>4,98* | 26,1<br>4,82* | |

*) Kompressibilität bei + $22^{\circ}C$.

Aus Tabelle 7 geht hervor:

1) Die $\alpha$ - Alaune mit kleinen Ausdehnungskoeffizienten zeigen große Kompressibilität, während die $\beta$ - Alaune hohe $\alpha$ - Werte und kleine Kompressibilität haben.

2) Eine Korrelation $\alpha \uparrow K$, wie sie von GRÜNEISEN (1924) auf Grund der Beziehung

$$\frac{1}{V_o} \cdot \frac{\partial V}{\partial T} = \gamma \frac{C_V K}{V}$$ (siehe S. 51)

gefordert wird und bei den Alkalihalogeniden ausgezeichnet zu sehen ist, ist nur bei den $\beta$ - Alaunen angedeutet.

IV.5.4. Thermische Ausdehnung - thermische Leitfähigkeit.

Tabelle 8 :

| | $\lambda \cdot 10^3$ cal/sec cm °C | $\alpha \cdot 10^6$/°C | $\alpha \cdot \lambda$ |
|---|---|---|---|
| K-Al-S | 1,531 | 12,0 | 1,836 |
| | 1,459 | 11,7 | 1,7 |
| | 1,52 | 13,7 | 2,08 |
| K-Al-Se | 1,493 | 3,4 | 0,507 |
| | 1,736 | 4,9 | 0,85 |
| | 1,93 | 5,55 | 1,06 |
| K-Cr-S | 1,558 | 13,2 | 2,05 |
| | 1,735 | 11,3 | 1,96 |
| | 1,883 | 14,15 | 2,67 |
| Rb-Al-S | 1,457 | 7,7 | 1,12 |
| | 1,658 | 6,8 | 1,1 |
| | 1,79 | 8,3 | 1,48 |
| Rb-Al-Se | 1,518 | 12,0 | 1,82 |
| | 1,862 | 12,33 | 2,29 |
| | 2,043 | 11,8 | 2,4 |

Forts. Tabelle 8 :

| | $\lambda 10^3$ cal/sec cm °C | $\alpha 10^6$/°C | $\alpha \cdot \lambda$ |
|---|---|---|---|
| TL-Al-S | 1,776 | 10,4 | 1,85 |
| | 1,359 | 8,9 | 1,24 |
| | 1,32 | 8,5 | 1,12 |
| Tl-Ga-S | 1,231 | 14,5 | 1,785 |
| | 1,121 | 11,7 | 1,31 |
| | 0,92 | 11,2 | 1,03 |
| Na-Al-S | 1,591 | 14,7 | 2,34 |
| | 1,572 | 12,8 | 2,0 |
| | 2,6 | 8,3 | 2,16 |
| Cs-Al-Dh | 1,761 | 24,5 | 4,32 |
| | 2,091 | 20,9 | 4,37 |
| | 2,36 | 14,7 | 3,46 |
| Cs-Ga-S | 1,945 | 25,3 | 4,9 |
| | 2,185 | 19,7 | 4,32 |
| | 2,28 | 14,6 | 3,32 |
| Cs-Fe-S | 1,915 | 25,8 | 4,94 |
| | 2,105 | 22,0 | 4,63 |
| | 2,71 | 15,3 | 4,15 |
| Cs-Al-Se | 1,589 | 17,1 | 2,72 |
| | 1,842 | 16,4 | 3,02 |
| | 2,06 | 13,2 | 2,72 |
| Cs-Ga-Se | 1,672 | 19,8 | 3,32 |
| | 1,845 | 18,1 | 3,34 |
| | 1,87 | 14,2 | 2,66 |
| NaCl | 16,38 | 36,4 | 59,6 |
| | 31,61 | 31,4 | 99,2 |
| | 44,58 | 26,2 | 117,0 |

Erste Reihe $\alpha$ und $\lambda$ bei 0°C, zweite Reihe bei - 78°C und dritte Reihe bei -150°C (NaCl -125°C). Die $\lambda$- Werte sind einer Arbeit von J. ARNDT entnommen, bei -150°C wurde interpoliert.

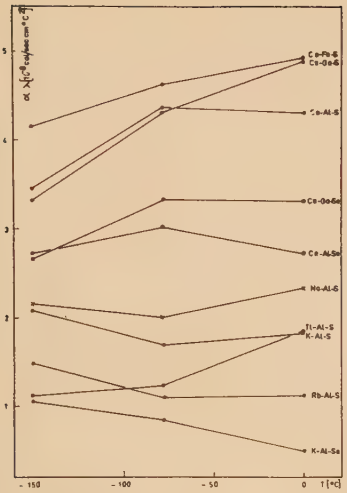



Abb. 7

Wie aus Tabelle 8 und Abb. 7 zu ersehen ist, besteht bei den Alaunen, im Gegensatz zu den Alkalihalogeniden (Beispiel NaCl), eine Korrelation $\alpha \sim \frac{1}{\lambda}$. Im Temperaturbereich zwischen $0^{\circ}C$ und $-78^{\circ}C$ ist das Produkt $\alpha \cdot \lambda$ bei vielen Alaunen nahezu konstant. Unterhalb $-78^{\circ}C$ nimmt $\alpha \cdot \lambda$ bei den $\beta$ - Alaunen und $\alpha$ - Cs - Selenaten ab, bei Na-Al-S und den $\alpha$ - Alaunen, mit Ausnahme der Tl - Alaune, dagegen zu. Die Maxima bei Cs-Al-S und den $\alpha$ - Cs - Selenaten, sowie die Minima der $\alpha$ - Alaune im thermischen Verhalten, kommen auch im Produkt $\alpha \cdot \lambda$ zum Ausdruck.

Zwischen $\alpha$ und $\lambda$ soll nach J.S. DUGDALE und D.K.C. MAC DONALD der folgende empirische Zusammenhang bestehen:

$$L \sim \frac{A_o}{\alpha \cdot \gamma \cdot T} \qquad (11)$$

(L : mittlere freie Wegl.)

$$\lambda \sim \frac{1}{3} C_v \cdot L \cdot V \qquad (11a)$$

$A_o$ : Gitterkonstante

$\gamma$ : Grüneisenkonstante

$C_v$ : spezifische Wärme bei konstantem Volumen

V : mittlere Ausbreitungsgeschw. akustischer Wellen im Kristall

$\alpha$ : Volumenausdehnungskoeffizient.

Gültigkeit der DUGDALE und MAC DONALD - Beziehung bei den Alaunen und Alkalihalogeniden:

Tabelle 9 :

| | $\alpha.10^6/°C$ | $\gamma$ | $A_o.10^8$cm | $C_v$cal/cm$^3$ °C | v.$10^{-5}$cm/sec | $\lambda.10^3$ber. | $\lambda.10^3$beob. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cs-Al-S | 73,2 | 0,74 | 6,179 | 0,493 | 2,825 | 195,0 | 1,76 |
| K-Al-S | 36,0 | 0,234 | 6,079 | 0,542 | 2,82 | 1350,0 | 1,53 |
| $NH_4$-Cr-S | 31,5 | 0,207 | 6,137 | 0,558 | 2,82 | 1810,0 | 1,5 |
| NaF | 89,4 | 1,43 | 2,31 | 0,724 | 4,26 | 68,0 | 46,14 |
| NaCl | 110,0 | 1,5 | 2,76 | 0,44 | 3,38 | 27,4 | 16,38 |
| KCl | 107,0 | 1,43 | 3,14 | 0,322 | 2,98 | 24,0 | 16,09 |
| KBr | 105,0 | 1,36 | 3,28 | 0,286 | 2,32 | 18,6 | 6,40 |
| RbJ | 110,7 | 1,40 | 3,64 | 0,254 | 1,718 | 12,5 | 5,82 |

Ausdehnungskoeffizienten der Alkalihalogenide nach TROST. Die $\lambda$ - Werte sind der Arbeit von ARNDT entnommen. $C_v$ aus HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (1963) und LANDOLT - BÖRNSTEIN (1961) v ist aus den elastischen Konstanten nach HAUSSÜHL (1958) berechnet. Für $A_o$ wurde bei den Alaunen a/2, bei den Alkalihalogeniden $r_{Kation} + r_{Anion}$ eingesetzt.

Aus Tabelle 9 ist zu ersehen, daß die MAC DONALD - DUGDALE Beziehung in der angegebenen Form für Alaune nicht gilt. Die mittlere freie Weglänge wäre Gl. (11) zufolge bei den Alaunen größer als bei den Alkalihalogeniden, was auf Grund der Struktur unmöglich ist.

IV.5.5. Grüneisenkonstante bei den Alaunen:

Nach einer Theorie von GRÜNEISEN (1926) ist die relative Änderung der Atomfrequenzen, oder der charakteristischen Temperatur $\Theta$ (wobei $\Theta = \frac{h \cdot \nu}{k}$ die Debye-Temperatur ist) mit dem Abstand gegeben durch

$$-\frac{\partial \log \nu}{\partial \log r} = -\frac{\partial \log \Theta}{\partial \log \nu} = \frac{n+2}{2}; \quad -\frac{\partial \log}{\partial \log V} = -\frac{\partial \log \Theta}{\partial \log V} = \gamma$$

Die Zahl $\gamma$ "Grüneisenkonstante" ist von der Größenordnung 1 und für isotype Kristallreihen näherungsweise konstant. $\gamma$ steht in Beziehung zum Exponenten n des Abstoßungspotentials

$$\varphi = -\frac{a}{\varrho^m} + \frac{b}{\varrho^n}$$

Für die CsCl - Struktur wurde diese Beziehung n- $\gamma$ von S. GANESAN und R. SRINIVSAN (1963), für die NaCl - Struktur von BARRON (1957) nachgeprüft. $\gamma$ steht nun in einfach gebauten Gittern nach GRÜNEISEN in Verbindung mit $\alpha$ gemäß

$$\frac{1}{V_o}\frac{\partial V}{\partial T} = \gamma \frac{C_V K}{V} \qquad (12)$$

$C_v$ : Spez. Wärme pro Mol

V : Molvolumen

K : Kompressibilität

Die Alkalihalogenide haben nach GRÜNEISEN $\gamma$ - Werte zwischen 1,41 und 2,28, n entsprechend 6,2 bis 11,7.

Die Gleichung

$$-\frac{V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_V\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S} = \gamma$$

(S : adiabatische Zustandsänderung)

enthält schon die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung. Wegen der geringen Temperaturabhängigkeit von K wächst $\alpha$ bei nicht zu hohen Temperaturen proportional zur spezifischen Wärme.

Tabelle 10 : Grüneisenkonstante bei Alaunen und Alkalihalogeniden bei 0°C.

| | $C_v.10^{-7}$ erg/Mol°C | $3\alpha.10^6$/°C | $V_{Mol.}$ | $K.10^{12}$ cm$^3$/erg | $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Cs-Al-S | 588 | 73,2 | 284,1 | 4,78 | 0,74 |
| K-Al-S | 608 | 36,0 | 270,9 | 6,8 | 0,24 |
| $NH_4$-Al-S | 637 | 21,6 | 276,5 | 6,38 | 0,15 |
| $NH_4$-Cr-S | 653 | 31,5 | 279,0 | 6,48 | 0,21 |
| LiF | 40,5 | 93,0 | 9,83 | 1,43 | 1,57 |
| NaF | 45,4 | 89,4 | 14,95 | 2,06 | 1,43 |
| NaCl | 49,8 | 109,2 | 27,0 | 3,97 | 1,49 |
| NaBr | 50,8 | 111,0 | 32,2 | 4,75 | 1,48 |
| KF | 48,4 | 80,7 | 23,0 | 3,14 | 1,22 |
| KBr | 51,8 | 115,0 | 43,25 | 6,45 | 1,36 |
| RbJ | 52,5 | 110,7 | 60,0 | 9,0 | 1,4 |

Kompressibilität nach HAUSSÜHL (1958)

$C_v$ : LANDOLT - BÖRNSTEIN und HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS

$\alpha$ : TROST

Tabelle 11 : Temperaturabhängigkeit der Grüneisenkonstante bei einigen Alaunen.

Cs-Al-S

| t(°C) | $3\alpha$ | $C_v$ | K | $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| + 25,0 | 83,1 | 615 | 4,85 | 0,8 |
| 0,0 | 73,2 | 587 | 4,78 | 0,74 |
| - 20,0 | 68,4 | 555 | 4,73 | 0,74 |
| - 40,0 | 63,9 | 516 | 4,69 | 0,75 |
| - 60,0 | 61,8 | 478 | 4,65 | 0,78 |
| - 80,0 | 62,4 | 445 | 4,60 | 0,86 |
| -100,0 | 57,0 | 408 | 4,55 | 0,87 |
| -120,0 | 53,1 | 371 | 4,5 | 0,9 |
| -140,0 | 47,7 | 335 | 4,45 | 0,9 |
| -160,0 | 40,5 | 289 | 4,4 | 0,9 |

K-Al-S

| t(°C) | $3\alpha$ | $C_v$ | K | $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| + 25,0 | 41,1 | 651 | 6,65 | 0,26 |
| 0,0 | 36,0 | 608 | 6,8 | 0,24 |
| - 20,0 | 32,1 | 568 | 6,92 | 0,22 |
| - 40,0 | 30,0 | 530 | 7,07 | 0,22 |
| - 60,0 | 30,9 | 492 | 7,23 | 0,24 |
| - 80,0 | 35,1 | 453 | 7,42 | 0,28 |
| -100,0 | 34,5 | 413 | 7,57 | 0,3 |
| -120,0 | 38,7 | 373 | 7,7 | 0,37 |
| -140,0 | 40,5 | 333 | 7,8 | 0,42 |
| -160,0 | 41,7 | 289 | 7,9 | 0,495 |

$NH_4$-Cr-S

| t(°C) | $3\alpha$ | $C_v$ | K | $\gamma$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,0 | 31,5 | 654 | 6,48 | 0,21 |
| - 20,0 | 23,7 | 606 | 6,49 | 0,17 |
| - 40,0 | 19,2 | 568 | 6,51 | 0,15 |
| - 60,0 | 16,4 | 528 | 6,51 | 0,13 |
| - 80,0 | 15,1 | 486 | 6,48 | 0,13 |
| -100,0 | 11,2 | 443 | 6,43 | 0,11 |
| -120,0 | 9,4 | 398 | 6,37 | 0,1 |
| -140,0 | 8,2 | 350 | 6,3 | 0,1 |

In der Literatur ist nur $C_p$ zugänglich, über die Beziehung

$$C_p - C_v = \frac{T V \alpha^2}{K} \qquad (13)$$

ist daraus $C_v$ zu errechnen. Die Unterschiede zwischen $C_v$ und $C_p$ sind bei Festkörpern nur gering.

Z. B. ergibt sich $C_p - C_v$ für

| | $0^oC$ | $-100^oC$ |
|---|---|---|
| Cs-Al-S | 2,1 cal/Mol | 0,8 cal/Mol |
| K-Al-S | 0,34 cal/Mol | 0,16 cal/Mol |

Zur Berechnung der Grüneisenkonstante wurde in Tabelle 10 und 11 $C_p$ verwendet.

Aus den Tabellen 10 und 11 ist folgendes zu entnehmen:

1) Die $\alpha$ - und $\beta$ - Alaune unterscheiden sich grundsätzlich in der Größenordnung von $\gamma$ . Der beschriebene $\beta$ - Alaun (Cs-Al-S) kommt den Werten der Alkalihalogenide am nächsten; für die $\alpha$ - Alaune gilt die Grüneisenbeziehung nur qualitativ (S.61).
2) Bei Cs-Al-S ist $\gamma$ auch bei tiefen Temperaturen nahezu konstant, bei K-Al-S ist eine Zunahme, bei $NH_4$-Cr-S eine Abnahme der $\gamma$ - Werte zu beobachten. Da die Alaune annähernd gleiches $C_v$ haben, hängt $\gamma$ im wesentlichen von den unterschiedlichen $\alpha$ - Werten ab.

## V. THERMO-ELASTISCHES VERHALTEN.

### V.1. Definition:

Die thermo-elastischen Konstanten $T_{ij}$ kennzeichnen gemäß

$$T_{ij} = \frac{\partial \log c_{ij}}{\partial t} \approx \frac{\Delta c_{ij}}{c_{ij} \Delta t} \qquad (14)$$

die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten.

Die elastischen Konstanten $c_{ij}$ sind mit den Wellengeschwindigkeiten $v_{ij}$ durch die Beziehung

$$c_{ij} = \varrho v_{ij}^2$$ verknüpft.

Damit wird aus Gl. (14)

$$T_{ij} \approx \frac{\Delta c_{ij}}{c_{ij} \Delta t} \approx \frac{\Delta \varrho}{\varrho \Delta t} + \frac{2 \Delta v_{ij}}{v_{ij} \Delta t} \qquad (15)$$

wobei

$$\frac{\Delta \varrho}{\varrho \Delta t} = - \frac{\Delta V}{V \Delta t} = -3\alpha$$

Ist nun f eine bestimmte Eigenfrequenz einer Kristallplatte der Dicke D, so ergibt sich die Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der entsprechenden elastischen Welle mit der Temperatur zu

$$\frac{\Delta v_{ij}}{v_{ij} \Delta t} \sim \frac{\Delta f}{f \Delta t} + \frac{\Delta D}{D \Delta t} \; ; \; \frac{\Delta D}{D \Delta t} \approx \frac{d \log D}{d t} = \alpha \qquad (16)$$

Somit wird Gl. (15)

$$T_{ij} \approx \frac{\Delta \varrho}{\varrho \Delta t} + \frac{2 \Delta f}{f \Delta t} + \frac{2 \Delta D}{D \Delta t} = -3\alpha + 2\alpha + \frac{2 \Delta f}{f \Delta t} = \frac{2 \Delta f}{f \Delta t} - \alpha \qquad (17)$$

Im kubischen System sind die Konstanten $T_{11}$, $T'$ und $T_{44}$ experimentell zu bestimmen, $T_{12}$ läßt sich daraus auf Grund des Zusammenhangs

$$T'^{*} = T_{12}^{*} = \frac{T_{11}^{*}}{2} + \frac{T_{12}^{*}}{2} + T_{44}^{*} \qquad (18)$$

mit $T_{ij}^{*} = c_{ij}^{*} \cdot T_{ij}$ berechnen. ($c_{ij}^{*}$: Elastische Konstanten bei der entsprechenden Temperatur)

V.2. Durchführung der Messungen:

Zur Bestimmung der thermo-elastischen Konstanten diente im vorliegendem Falle ein von S. HAÜSSÜHL (1959) beschriebenes Verfahren. Es werden dabei die Änderungen von Eigenfrequenzen dicker Platten mit der Temperatur gemessen. Die Beobachtung erfolgt mittels Lichtbeugung an den stehenden Ultraschallwellen.

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 8 dargestellt:

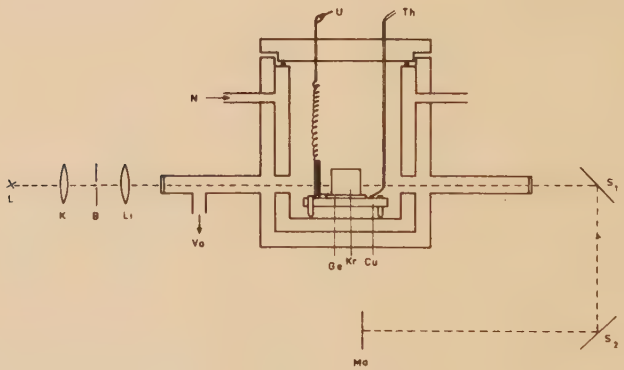



Abb. 8 L : Lichtquelle (Hg-Höchstdrucklampe)
K : Kondensor
B : Blende
Li: Linse
Va: evakuierbarer Raum
N : Stickstoffbad
Th: Thermoelement
U : Hochfrequenzzuführung zum Generatorkristall Ge
Cu: Kupferplatte
Kr: Kristall
$S_1$, $S_2$: Spiegel
Ma: Mattscheibe

Im folgenden soll kurz auf die Besonderheiten der Messung bei tiefen Temperaturen eingegangen werden. Die Anregung der Longitudinalwellen zur Bestimmung von $T_{11}$ und T' erfolgte mit Dekalin als Verkittung, für die Anregung der Transversalwellen zur Bestimmung von $T_{44}$ eignete sich Nitrobenzol, das unter ca. $10^{o}$C anfror. Die Änderung der Eigenfrequenzen wurde in Temperaturintervallen von $10^{o}$ bis maximal $25^{o}$ aufgenommen. Die Messungen erfolgten stets von höheren zu tieferen Temperaturen; zur Temperaturmessung diente ein Eisen-Konstantan-Differentialthermoelement, das für Temperaturen bis $-196^{o}$C geeicht war. Die in der Tabelle angegebenen Werte gelten für mittlere Temperaturen $\bar{t} = \frac{t_1+t_2}{2}$. Die $T_{ij}$ - Werte sind aus der Frequenzänderung verschiedener Anregungsfrequenzen berechnet und gemittelt. Ab - $80^{o}$C wurde im Vakuum gemessen, da sich die Luftschichtung störend für die Beobachtung der Beugungspunkte bemerkbar machte. Aus nicht geklärten Gründen verschwanden die Beugungserscheinungen bei einer Minimaltemperatur von $-125^{o}$C; diese Temperaturgrenze wurde jedoch als ausreichend angesehen. Bei der Anregung der Transversalwelle waren die Kristalle starken Spannungen unterworfen, was z. B. bei Cs-Al-S, $NH_3NH_2$-Al-S, $NH_3CH_3$-Al-S und K-Al-Se zu Rissen führte.

Die Alaune mit asymmetrischen Bausteinen wurden bis in die Nähe des Umwandlungspunktes untersucht.

Die absoluten maximalen Fehler der einzelnen Konstanten betragen:

$T_{11}$ : $0{,}07.10^{-3}/^{o}$C

T' : $0{,}07.10^{-3}/^{o}$C

$T_{44}$ : $0{,}13.10^{-3}/^{o}$C

$T_{12}$ : $0{,}20.10^{-3}/^{o}$C

Der Temperaturmeßfehler mit ± 3% fällt im Vergleich zum apparativen Fehler wenig ins Gewicht.

Die vorliegenden Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung von Prof. Dr. S. Haussühl durchgeführt.

Tabelle 12 : Thermo-elastische Konstanten der Alaune

Rb-Al-S Einheit $10^{-3}/^{o}C$

| $\bar{t}$ (°C) | $T_{11}$ | $\bar{t}$ (°C) | T' | $\bar{t}$ (°C) | $T_{12}$ | $\bar{t}$ (°C) | $T_{44}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + 8,5 | +0,032 | + 14,0 | +0,177 | + 20,0* | +1,38* | - 15,3 | -0,68 |
| - 11,7 | -0,018 | - 1,0 | +0,056 | 0,0 | +1,18 | - 25,7 | -0,57 |
| - 29,5 | -0,10 | - 15,7 | -0,013 | - 20,0 | +0,98 | - 40,7 | -0,547 |
| - 46,0 | -0,189 | - 24,7 | -0,042 | - 40,0 | +1,117 | - 54,7 | -0,559 |
| - 58,0 | -0,217 | - 36,4 | -0,018 | - 60,0 | +0,83 | - 69,2 | -0,458 |
| - 67,7 | -0,249 | - 50,0 | -0,156 | - 80,0 | +0,66 | - 81,2 | -0,559 |
| - 77,5 | -0,361 | - 61,0 | -0,139 | -100,0 | -1,36 | - 90,5 | -0,529 |
| - 81,5 | -0,372 | - 68,5 | -0,199 | -120,0 | -0,52 | - 97,5 | -0,62 |
| - 86,0 | -0,315 | - 87,5 | -0,287 | | | | |
| - 96,5 | -0,494 | -116,5 | -0,505 | | | | |
| -113,0 | -0,43 | -126,5 | -0,524 | | | | |
| -127,5 | -0,455 | | | | | | |

Tl-Al-S-Dh

| ϑ (°C) | $T_{11}$ | ϑ (°C) | T' | ϑ (°C) | $T_{12}$ | ϑ (°C) | $T_{44}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + 10,5 | +0,084 | +11,0 | +0,133 | + 20,0* | +1,41* | + 20,0* | -0,79* |
| - 10,5 | +0,128 | - 7,1 | +0,156 | 0,0 | +1,63 | - 15,5 | -0,75 |
| - 35,2 | +0,181 | -26,2 | +0,206 | - 20,0 | +1,78 | - 30,0 | -0,77 |
| - 57,7 | +0,223 | -47,0 | +0,212 | - 40,0 | +1,73 | - 40,3 | -0,67 |
| - 76,0 | +0,245 | -63,3 | +0,275 | - 60,0 | +1,97 | - 52,3 | -0,65 |
| - 90,0 | +0,251 | -80,0 | +0,231 | - 80,0 | +1,85 | - 65,0 | -0,67 |
| -101,5 | +0,362 | -95,0 | +0,238 | -100,0 | +1,6 | - 78,2 | -0,68 |
| -111,0 | +0,428 | | | -120,0 | +1,12 | - 90,0 | -0,63 |
| -119,0 | +0,529 | | | | | -100,7 | -0,64 |
| | | | | | | -113,5 | -0,58 |

K-Al-S-Dh

| ϑ (°C) | $T_{11}$ | ϑ (°C) | T' | ϑ (°C) | $T_{12}$ | ϑ (°C) | $T_{44}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + 11,0 | +0,149 | +10,2 | +0,123 | + 20,0* | +1,91* | +20,0* | -0,95* |
| -12,0 | +0,166 | -10,2 | +0,154 | 0,0 | +2,06 | -29,1 | -0,99 |
| -24,5 | +0,175 | -33,0 | +0,151 | - 20,0 | +2,33 | -44,5 | -0,94 |
| -32,7 | +0,151 | -50,7 | +0,187 | - 40,0 | +2,4 | -59,3 | -0,82 |
| -47,0 | +0,167 | -55,0 | +0,163 | - 60,0 | +2,3 | -73,7 | -0,85 |
| -54,0 | +0,192 | -60,0 | +0,15 | - 80,0 | +2,4 | -87,9 | -0,81 |
| -62,0 | +0,21 | -67,7 | +0,186 | -100,0 | +2,4 | | |
| -76,2 | +0,18 | -75,2 | +0,12 | | | | |
| -78,0 | +0,18 | -83,0 | +0,156 | | | | |

K-Al-Se-Dh

| $\bar{t}$ (°C) | $T_{11}$ | $\bar{t}$ (°C) | T' | $\bar{t}$ (°C) | $T_{12}$ | $\bar{t}$ (°C) | $T_{44}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + 2,0 | -0,666 | + 14,3 | -0,636 | + 20,0* | +0,495* | + 20,0* | -1,11* |
| - 16,0 | -0,883 | + 4,7 | -0,66 | 0,0 | +0,094 | - 11,8 | -1,08 |
| - 24,7 | -0,841 | 0,0 | -0,625 | - 20,0 | -0,146 | - 19,8 | -0,99 |
| - 36,7 | -0,718 | - 5,7 | -0,613 | - 40,0 | -0,65 | - 31,5 | -0,98 |
| - 48,7 | -0,865 | - 15,2 | -0,746 | - 60,0 | -1,0 | - 45,6 | -0,83 |
| - 60,7 | -0,865 | - 25,5 | -0,768 | - 80,0 | -1,1 | - 61,1 | -0,84 |
| - 73,5 | -0,862 | - 38,7 | -0,765 | -100,0 | -0,5 | - 75,2 | -0,75 |
| - 87,0 | -0,82 | - 51,5 | -0,82 | -120,0 | -0,43 | - 88,5 | -0,67 |
| -100,0 | -0,717 | - 64,0 | -0,888 | | | -101,1 | -0,68 |
| | | - 77,0 | -0,831 | | | | |
| | | - 89,2 | -0,891 | | | | |
| | | - 98,7 | -0,662 | | | | |
| | | -112,0 | -0,646 | | | | |

$NH_4$-Al-S-Dh

| $\bar{t}$ (°C) | $T_{11}$ | $\bar{t}$ (°C) | T' | $\bar{t}$ (°C) | $T_{12}$ | $\bar{t}$ (°C) | $T_{44}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + 10,5 | -0,251 | + 12,0 | -0,235 | + 20,0* | +0,56* | + 20,0* | -0,69* |
| - 9,7 | -0,282 | - 11,2 | -0,293 | 0,0 | +0,48 | - 26,8 | -0,83 |
| - 34,0 | -0,348 | - 30,5 | -0,316 | - 20,0 | +0,53 | - 39,3 | -0,75 |
| - 58,2 | -0,431 | - 48,5 | -0,366 | - 40,0 | +0,38 | - 50,5 | -0,67 |
| - 75,7 | -0,496 | - 68,3 | -0,469 | - 60,0 | +0,02 | - 65,8 | -0,7 |
| - 90,7 | -0,569 | - 83,2 | -0,575 | - 80,0 | -0,52 | - 80,2 | -0,64 |
| -102,7 | -0,65 | - 95,3 | -0,564 | -100,0 | -0,4 | - 91,7 | -0,66 |
| -113,0 | -0,8 | -108,2 | -0,613 | -120,0 | -0,57 | -101,7 | -0,62 |
| -120,5 | -0,79 | | | | | -110,5 | -0,59 |

$NH_3NH_2$-Al-S-Dh

| ϑ (°C) | $T_{11}$ | ϑ (°C) | T' | ϑ (°C) | $T_{12}$ | ϑ (°C) | $T_{44}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| +12,8 | -0,055 | +13,5 | -0,378 | +20,0 * | -0,91 * | +20,0 * | -0,016 * |
| - 3,3 | +0,171 | - 3,2 | -0,299 | 0,0 | -1,33 | -16,5 | +0,45 |
| -25,0 | +0,273 | -19,7 | -0,214 | -20,0 | -1,27 | -20,2 | +0,45 |
| -37,5 | +0,365 | -31,0 | -0,156 | -40,0 | -1,27 | -27,2 | +0,53 |
| -49,5 | +0,508 | -41,8 | -0,113 | -60,0 | -1,15 | -39,3 | +0,66 |
| -60,5 | +0,545 | -53,5 | -0,067 | | | -53,0 | +0,5 |
| -70,5 | +0,633 | -64,0 | -0,028 | | | | |
| -79,0 | +0,437 | -74,3 | +0,023 | | | | |
| | | -83,2 | +0,005 | | | | |

$NH_3CH_3$-Al-S-Dh

| ϑ (°C) | $T_{11}$ | ϑ (°C) | T' | ϑ (°C) | $T_{12}$ | ϑ (°C) | $T_{44}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| +12,3 | -0,4 | +12,0 | -0,581 | +20,0 * | -0,83 * | +20,0 * | -0,33 * |
| -11,0 | -0,315 | - 6,0 | -0,55 | 0,0 | -1,0 | -12,0 | -0,39 |
| -31,5 | -0,276 | -20,5 | -0,527 | -20,0 | -1,0 | -19,6 | -0,37 |
| -47,0 | -0,134 | -31,2 | -0,485 | -40,0 | -0,9 | -30,1 | -0,35 |
| -63,0 | +0,054 | -43,0 | -0,438 | -60,0 | -1,13 | -40,5 | -0,37 |
| -74,5 | +0,315 | -53,2 | -0,43 | -80,0 | -0,98 | -58,7 | -0,33 |
| | | -60,7 | -0,4 | | | -60,5 | -0,36 |
| | | -68,2 | -0,379 | | | | |
| | | -75,7 | -0,259 | | | | |
| | | -83,0 | -0,204 | | | | |

Cs-Al-S-Dh

| ϑ (°C) | $T_{11}$ | ϑ (°C) | T' | ϑ (°C) | $T_{12}$ | ϑ (°C) | $T_{44}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| + 11,8 | -0,507 | +12,3 | -0,54 | + 20,0* | -0,69* | +20,0* | -0,43* |
| - 7,7 | -0,476 | - 8,2 | -0,512 | 0,0 | -0,65 | -16,1 | -0,58 |
| - 27,5 | -0,45 | -32,5 | -0,47 | - 20,0 | -0,46 | -27,5 | -0,56 |
| - 48,5 | -0,411 | -55,7 | -0,468 | - 40,0 | -0,49 | -41,3 | -0,48 |
| - 65,5 | -0,406 | -75,7 | -0,464 | - 60,0 | -0,56 | -58,2 | -0,48 |
| - 90,7 | -0,401 | -92,2 | -0,42 | - 80,0 | -0,61 | -74,1 | -0,38 |
| - 98,5 | -0,376 | | | -100,0 | -0,55 | | |
| -103,5 | -0,381 | | | | | | |

*) Von S. HAUSSÜHL gemessene Werte.

Thermo-elastische Konstanten $T_{11}$ und T'.

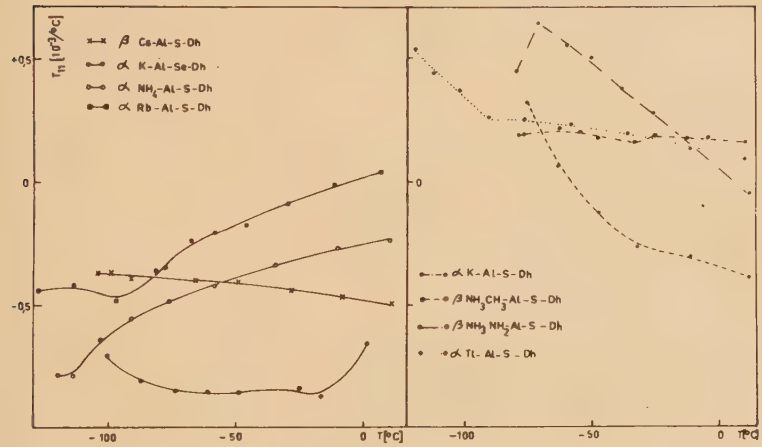



Abb. $9_1$

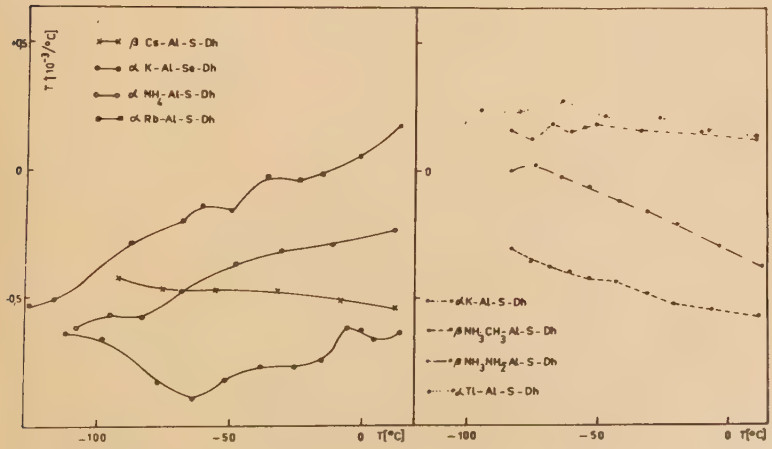



Abb. $9_2$

Die untersuchten Alaune zeigen im einzelnen folgende Besonderheiten:

Völlig normal (wie z. B. die Alkalihalogenide: $c_{ij} \downarrow T$ und $|T_{ij}| \uparrow T$) verhält sich der Cs-Al-S Alaun, mit abnehmender Temperatur werden die elastischen Konstanten größer, die Kompressibilität kleiner.

Die untersuchten $\alpha$ - Alaune mit Sulfatkomplex zeigen Anomalien. K-Al-S und Tl-Al-S haben positives $T_{11}$ und T', die elastischen Konstanten werden kleiner, der Widerstand gegen Kompression verringert sich mit abnehmender Temperatur. Rb-Al-S zeigt bei Zimmertemperatur positive $T_{11}$, T' und $T_{12}$; bei - 20°C bzw. - 90°C ($T_{12}$) werden sie negativ.

K-Al-Se und $NH_4$-Al-S unterscheiden sich bezüglich $T_{11}$ und T' (positiv) von den übrigen $\alpha$ - Alauen, $T_{12}$ ist zunächst positiv, wird dann bei - 20°C bzw. - 80°C negativ.

Die Alaune mit asymmetrischen Bausteinen $NH_3CH_3$-Al-S und $NH_3NH_2$-Al-S verhalten sich bei tiefen Temperaturen anomal.

$NH_3CH_3$-Al-S : $T_{11}$ hat bei - 60°C einen Wendepunkt negativ-positiv, T' bleibt negativ.

$NH_3NH_2$-Al-S : $T_{11}$ ist schon bei 0°C positiv, T' erst bei - 70°C. Auffallend sind die sonst bei keinem Alaun beobachteten positiven $T_{44}$ - Werte.

Die thermo-elastischen Konstanten zeigen Parallelen zum thermischen Verhalten:

Die zunehmenden Ausdehnungskoeffizienten mit abnehmender Temperatur stehen bei den $\alpha$ - Alaunen im Einklang mit dem abnehmenden Widerstand gegen Kompression, d. h. die Grüneisenbeziehung (Gl. 12, S. 48) stimmt qualitativ.

Die Ammonalaune verhalten sich auch bezüglich dem thermoelastischen Verhalten anders als die übrigen $\alpha$ - Sulfat-Alaune.

## VI. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTEN.

Bei 20 Alaunen wurde die Änderung der DK im Temperaturbereich von + 20°C bis -175°C beobachtet. Als Meßobjekt dienten einkristalline Platten mit 20 mm Durchmesser und 1,5 bis 3 mm Dicke. Die Meßfrequenz betrug 300 kHz. Bei den Alaunen mit asymmetrischen Bausteinen wurde das Temperaturgebiet bis zum Umwandlungspunkt mit Einkristallen erfaßt, der ganze Temperaturbereich wurde mit Preßkörpern, die mit einem Druck von 3,2 bis 9,5 t/cm$^2$ hergestellt waren, ausgemessen.

Tabelle 13 : Temperaturabhängigkeit der DK.

| | + 20°C | - 80°C | -170°C | Durchschnittl. Abn. ‰/°C |
|---|---|---|---|---|
| Na-Al-S | 6,12 | 5,80 | 5,59 | 0,45 |
| K-Al-S | 6,55 | 6,26 | 6,06 | 0,38 |
| K-Cr-S | 6,80 | 6,63 | 6,56 | 0,18 |
| K-Al-Se | 6,67 | 6,34 | 6,12 | 0,42 |
| Tl-Al-S | 7,65 | 7,45 | 7,38 | 0,18 |
| Rb-Al-S | 6,26 | 6,06 | 6,01 | 0,20 |
| Rb-Al-Se | 6,32 | 6,0 | 5,84 | 0,39 |
| Rb-Ga-S | 6,61 | 6,29 | 6,25 | 0,27 |
| Rb-Ga-Se | 6,93 | 6,67 | 6,47 | 0,37 |
| Cs-Al-S | 5,50 | 5,28 | 5,19 | 0,29 |
| Cs-Al-Se | 5,87 | 5,61 | 5,48 | 0,33 |
| Cs-Ga-S | 5,76 | 5,53 | 5,41 | 0,29 |
| Cs-Ga-Se | 5,98 | 5,73 | 5,63 | 0,30 |
| Cs-In-S | 6,03 | 5,80 | 5,70 | 0,28 |

Die $\varepsilon$ - Werte sind auf die von S. HAUSSÜHL (1961) bei + 20°C nach der Einbettungsmethode gemessenen Konstanten bezogen.

Aus der Tabelle ist zu entnehmen:

1) Die Abnahme der DK ist im Bereich zwischen + 20°C und - 80°C doppelt so groß, wie im Temperaturbereich - 80°C bis -170°C.
2) Die Temperaturabhängigkeit der Selenate ist größer als die der Sulfate.
3) Mit zunehmendem Radius des einwertigen Kations wird die Temperaturabhängigkeit der DK kleiner.

Im Gegensatz zu den in der Tabelle angeführten Alaunen, die keine Anomalie im Verlauf der dielektrischen Konstanten mit abnehmender Temperatur zeigen, stehen die Alaune mit asymmetrischen einwertigen Kationen und die Ammonalaune (Abb. $10_{1,2}$).

Orientierung der Einkristalle in den Abb. $10_{1,2}$:

| | |
|---|---|
| $NH_3CH_3$-Al-S | [100] |
| $NH_3CH_3$-Al-Se | [100] |
| $NH_3NH_2$-Al-S | [111] |
| $NH_3OH$-Al-S | [100] |
| $NH_3$-Al-S | [100] |

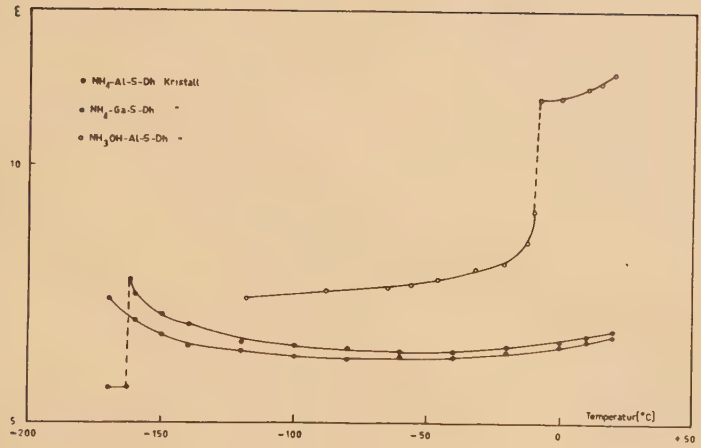



Abb. $10_1$

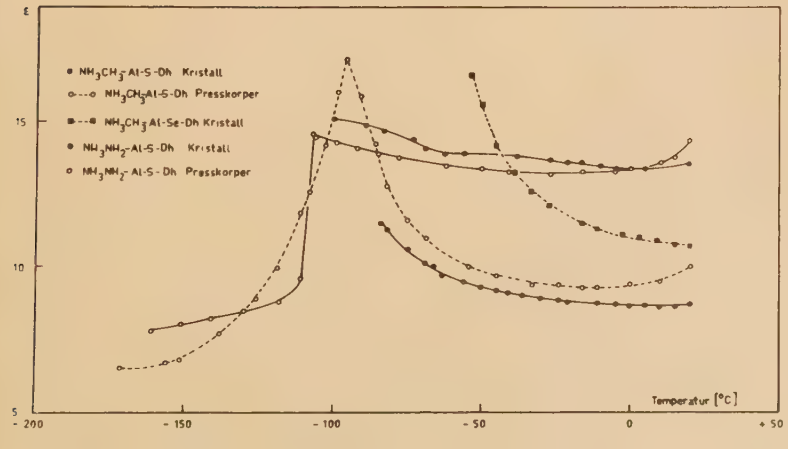



Abb. $10_2$

Alle diese Alaune, mit Ausnahme von $NH_3OH$-Al-S (Orientierung [100]) zeigen vor der Umwandlung einen Anstieg der DK, beim Curiepunkt wird ein Maximum erreicht, dann folgt spontaner Abfall.

Die mit verschiedenen Drucken hergestellten Preßkörper von $NH_3CH_3$-Al-S und $NH_3NH_2$-Al-S zeigen bei 0°C nur geringe Unterschiede der $\varepsilon$ - Werte, beim Curiepunkt ist jedoch eine Abhängigkeit der DK vom ausgeübten Druck zu verzeichnen:

Tabelle 14 :

$NH_3CH_3$-Al-S

| Druck t/cm$^2$ | $\varepsilon$ |
|---|---|
| 3,2 | 17,1 |
| 4,2 | 15,0 |
| 5,3 | 13,5 |
| 7,4 | 14,2 |
| 9,5 | 10,9 |

$NH_3NH_2$-Al-S

| Druck t/cm$^2$ | $\varepsilon$ |
|---|---|
| 3,2 | 14,5 |
| 5,3 | 14,0 |

Der Umwandlungspunkt selbst wird durch die Druckeinwirkung nicht beeinflußt.

Bei $NH_3OH$-Al-S ist ein $\varepsilon$ - Wert der Preßlinge(20°C) zu beobachten, der etwa den fünffachen Wert von Einkristallen hat. Dieses ist vermutlich auf freie Wassermoleküle zurückzuführen, die bei dem hohen Druck aus dem Kristallgitter ausgetreten sind.

Entsprechende Erscheinungen bezüglich der Dielektrizitätskonstanten wurden von GULLIEN (1939) an $NH_4$-Cr-S, NUTTING (1941) bei $NH_4$-Cr-S und PEPINSKI (1956) beobachtet. Messungen der DK bei $NH_3CH_3$-Al-S in Richtung [100] ergaben z. B. bei 177°K einen Anstieg auf $\varepsilon \approx 60$.

## VII. ZUSAMMENFASSUNG.

An einigen Gliedern der isotypen Reihe der chemischen Zusammensetzung $A^{1+}B^{3+}(C^{6+}O_4)_2 \cdot 12H_2O$ wurden folgende kristallphysikalische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen untersucht:

1) Thermische Ausdehnung (30)
2) Dielektrisches Verhalten (20)
3) Thermo-elastische Konstanten (8)

(In Klammern Anzahl der untersuchten Kristalle).

Bei den Alaunen mit $NH_4$-, $NH_3CH_3$-, $NH_3NH_2$- und $NH_3OH$- als einwertigem Kation wurden die Umwandlungstemperaturen auf optischem, die Änderung der Kristallsymmetrie ($NH_3OH$-Al-S und $NH_3NH_2$-Al-S) auf röntgenographischem Wege bestimmt.

Die Druckabhängigkeit der Umwandlungstemperatur ist an $NH_3OH$-Al-S, -Ga-S, -Cr-S und $NH_3CH_3$-Al-Se untersucht worden.

Die Meßergebnisse zeigen, daß die Unterschiede der einzelnen Alauntypen bei tiefen Temperaturen noch deutlicher zum Ausdruck kommen, als bei $0^oC$. Es sind folgende Typen zu unterscheiden:

1) Die $\alpha$ - Sulfat - Alaune, mit Ausnahme der Ammonalaune, zeigen im thermischen und thermo-elastischen Verhalten Anomalien. Die Ausdehnungskoeffizienten sind nicht mit denen der Alkalihalogenide, die als normal angesehen werden, zu vergleichen. Die Abhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten vom einwertigen Kation ist deutlich ausgeprägt: Mit zunehmendem Radius von $A^{1+}$ nimmt $\alpha$ ab.
Die thermo-elastischen Konstanten $T_{11}$ und T' sind bei K-Al-S und Tl-Al-S positiv, d. h. die elastischen Konstanten werden mit abnehmender Temperatur kleiner, der Widerstand gegen Kompression nimmt ab.

Der Ersatz S→Se macht sich hauptsächlich im thermo-elastischen Verhalten bemerkbar: Die Selenate haben relativ große, negative $T_{11}$ und T', wie sie auch bei den $\beta$ - Alaunen zu beobachten sind.

Die hier besprochenen Alaune scheinen, wie HAUSSÜHL (1961) bemerkt, eine stetige Umwandlung durchzumachen; mit zunehmender Temperatur ändern sich ihre Eigenschaften im Sinne einer Annäherung an die $\beta$ - Alaune: Im Bereich zwischen - 30°C und + 30°C meist starke Zunahme der Ausdehnungskoeffizienten, mit der Temperatur zunehmende elastische Konstanten, d. h. Erhöhung der Bindefestigkeit.

2) Die $\alpha$ - Ammonalaune unterscheiden sich im thermischen Verhalten bei 0°C nicht von den übrigen $\alpha$ - Alaunen. Bei tiefen Temperaturen ist $\alpha$ jedoch stark temperaturabhängig, der Verlauf der $\alpha(t)$ - Funktion ist als normal anzusehen.

Die thermo-elastischen Konstanten $T_{11}$ und T' sind im Gegensatz zu den übrigen $\alpha$ - Sulfat - Alaunen negativ. Alle Ammonalaune zeigen Umwandlungen, wie sie auch bei den Alaunen mit asymmetrischen einwertigen Kationen beobachtet werden. In der Nähe des Umwandlungspunktes ist lediglich im dielektrischen Verhalten ein kleiner Anstieg von $\varepsilon$ zu beobachten; $\alpha$ verhält sich normal.

3) Die Ausdehnungskoeffizienten der $\beta$ - Alaune sind in Grössenordnung und Temperaturabhängigkeit mit den Alkalihalogeniden vergleichbar. Die Erhöhung der Koordination erster Sphäre des einwertigen Kations von sechs auf zwölf beim Übergang von $\alpha$ - zu $\beta$ - Alaunen bewirkt eine Verfestigung der mittleren Bindung.

Die Grüneisenbeziehung ist bei Cs-Al-S erfüllt. $\gamma$ ändert sich mit der Temperatur nur wenig und ist dem Betrage nach etwas kleiner als bei den Alkalihalogeniden. Cs-Al-S besitzt nur negative thermo-elastische Konstanten mit geringer Anisotropie. Die Größe von $T_{11}$, T' und $T_{12}$ weicht nur wenig von normalen Werten ($\approx 0{,}5.10^{-3}/^{o}C$) ab.

4) $\gamma$ - Na-Al-S unterscheidet sich von $\alpha$ - und $\beta$ - Alaunen, die $\alpha(t)$ - Kurve besitzt bei - 85°C ein Maximum, im Bereich zwischen - 85°C und -151°C ist $\alpha$ stark temperaturabhängig.

5) Die Alaune mit $NH_3CH_3$-, $NH_3NH_2$-, $NH_3OH$- als einwertigen Kationen wandeln sich bei tiefen Temperaturen in andere polymorphe Modifikationen um. Bis zum Umwandlungspunkt zeigen die einzelnen Glieder das für den entsprechenden Alauntyp kennzeichnende thermische Verhalten.
Die thermo-elastischen Konstanten verlaufen dagegen anomal. $T_{11}$ wird bei $NH_3CH_3$-Al-S und $NH_3NH_2$-Al-S positiv, T' nur bei $NH_3NH_2$-Al-S, d. h. die Kompressibilität durchläuft ein Minimum: Eine Lockerung der Bindung deutet sich an. Bei der Umwandlung erfolgt eine rhombische Deformation des ursprünglich kubischen Gitters.

Meinem hochverehrten Lehrer Prof. Dr. S. HAUSSÜHL gilt mein besonderer Dank für das interessante Thema, die Überlassung wertvollen Kristallmaterials, sein förderndes Interesse an der Arbeit und nicht zuletzt für die Unterstützung bei der Messung elastischer Konstanten.
Dem Direktor des Mineralogischen Instituts der Universität Tübingen, Herrn Prof. Dr. W. v. ENGELHARDT, danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes in seinem Institut.

VIII. LITERATUR.

ARNDT, J. : Thermische Leitfähigkeit der Alaune. Dissertation.

BARRON, T.H.K. : Grüneisen parameters for the equation of state of solids. Ann. Phys. 1 (1957) 77.

BLEANEY, B. and PENROSE, R.P. : Paramagnetic resonance at low temperatures in chromic alum. Proc. Phys. Soc. London 60 (1948) 395-396.

BLEANEY, B. : Paramagnetic resonance spectra of five chromic sulfate alums. Phys. Rev. 75 (1949) 1962-1963.

BUERGER, M.J. : Polymorphism and phase transformation. Fortschr. Miner. 39 (1961) 10-24.

DUGDALE, J.S. and MAC DONALD, D.K.S. : Lattice thermal conductivity. Phys. Rev. 98 (1955) 1751-1752.

EBERT, H. : Verfahren und Meßkunde der Naturwissenschaften. "Die Wärmeausdehnung fester und flüssiger Stoffe". Heft 1 (1940) 10-11.

FLETCHER, R.O.W. and STEEPLE, H. : Low temperature transition in methylammonium alum. Acta Crystallogr. 14 (1961) 891-893.

FLETCHER, R.O.W. and STEEPLE, H. : The crystal structure of the low-temperature phase of methylammonium alum. Acta Crystallogr. 17 (1964) 290-294.

GRÜNEISEN, E. : Zustand des festen Körpers. Handbuch der Physik X (1926) 1-59.

GANESAN, S. and SRINIVASAN, R. : Temperatur variation of the effektive Grüneisen parameter in caesium chloride structures. Proc. of the Roy. Soc. London 271 A (1963) 154-169.

GUILLIEN, R. Sur des phénomènes de transition découverts dans les aluns à basse température. Compt. rend. 209 (1939) 21-23.

Handbook of chemistry and physics 44$^{th}$ Edition 1963.

HAUSSÜHL, S. : Verbesserung dynamischer Verfahren zur Messung elastischer Konstanten von Kristallen. Fortschr. Miner. 35 (1957) 4-7.

HAUSSÜHL, S. : Die Elastizität der Alaune. Fortschr. Miner. 36 (1958) 75-77.

HAUSSÜHL, S. : Das elastische Verhalten und die Eigenschaften der Gitterbausteine bei den Alkalihalogeniden vom Steinsalz-Typ. Z. Kristallogr. 110 (1958) 67-84.

HAUSSÜHL, S. : Über das elastische Verhalten der Guanidin-Aluminium-Sulfat-Hexahydrat-Gruppe. Z. Kristallogr. 111 (1959) 321-341.

HAUSSÜHL, S. : Kristallographie der Alaune I. Z. Kristallogr. 116 (1961) 371-405.

JOHNSTON, H.J., HU, J.H. and HORTON, W.S. : Low temperature heat capacities of inorganic solids XVIII. Heat capacity of ammonium chromium alum. J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 3922-3924.

JONA, F. and SHIRANE, G. : Effect of hydrostatic pressure on the ferroelectric properties of tri-glycine sulfate and selenate. Phys. Rev. 117 (1960) 139-142.

JONA, F. and SHIRANE, G. : Ferroel. crystals. International series of monographs on solid state physics. Band 1 (1962) 324-337.

KLUG, H.P. : The purple chromium alums. J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 2992-2993.

KLUG, H.P. and ALEXANDER, L. : Crystal-chemical studies of the alums IV. Coefficients of linear thermal expansion. J. Am. Chem. Soc. 64 (1942) 1819-1820.

KLUG, H.P. and KIEFER, G.L. : Crystal-chemical studies of the alums V. The gallium alums. J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 2071-2072.

KRAUS, D.L. and NUTTING, G.C. : Absorptions spectra of the chrome alums at low temperatures. J. Chem. Phys. 9 (1941) 133-145.

LAWN, B.R. : The thermal expansion of silver jodide and the cuprous. Acta Crystallogr. 17 (1964) 1341-1347.

LIPSON, H. : Existence of three alum structures. Nature 135 (1935) 912.

LANDOLT-BÖRNSTEIN Physikalisch-Chemische Tabellen 4. Teil : Kalorische Daten (1961) 485.

OKAYA, Y., AHMED, M.S., PEPINSKY, R. and VAND, V. : X-ray crystallographic study of room temperature modification of monomethylammonium aluminum sulfate alum. Z. Kristallogr. 109 (1957) 367-378.

PEPINSKY, R., JONA, F. and SHIRANE, G. : Ferroelectricity in the alums. Phys. Rev. 102 (1956) 1181-1182.

PAULING, L. : Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chem. (1962)

PULFRICH, C. : Über das Abbe-Fizeau'sche Dilatometer. Z. f. Instrkde. 13 (1893) 365-380.

SREEDHAR, A.K. : Thermal expansion of crystals at low temperatures. J. Ind. Inst. Sci. A 36 (1954) 182-185.

STRAUMANIS, M.E. : Density determination by a modified suspension method; x-ray molecular weight, and soundness of sodium chloride. Amer. Miner. 38 (1953) 662-670.

TROST, K.F. : Die thermische Ausdehnung der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ bei hohen und tiefen Temperaturen. Z. Naturf. 18b (1963) 662-664.

VISWAMITRA, M.A. and RAMASESHAN, S. : The anomalous thermal expansion of KJ at low temperatures. Acta Crystallogr. 15 (1962) 513-514.

## L e b e n s l a u f

Am 3. Juni 1938 wurde ich als Sohn des Drogisten Wilhelm Grünthaler und seiner Ehefrau Klara, geb. Schenk, in Reutlingen geboren. Von 1944 bis 1948 besuchte ich die Grundschule; ab 1948 das Kepler-Gymnasium in Reutlingen, an dem ich im März 1957 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1957 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Tübingen. Im Wintersemester 1958/59 wechselte ich zur Geologie über. Im Februar 1961 legte ich die Diplomgeologenvorprüfung ab und wandte mich anschließend der Mineralogie zu.

Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. S. Haussühl begann ich im Juli 1961 meine Dissertation über das Thema "Kristallphysikalische Untersuchungen über das Verhalten der Alaune bei tiefen Temperaturen" am Mineralogischen Institut in Tübingen.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich den Professoren:

E. Bünning (Botanik), W. v. Engelhardt (Mineralogie), S. Haussühl (Mineralogie), G. Kortüm (Physikalische Chemie), H. Krüger (Experimentalphysik), F.P. Möhres (Zoologie), G. Möllenstedt (Angewandte Physik), E. Müller (Organische Chemie), W. Rüdorff (Anorganische Chemie), O. Schindewolf (Paläontologie), R. Schönenberg (Geologie).

Fotodruck Frau Elly HUTH Tübingen